



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

농학석사 학위논문

6가 크롬 이온의 제거를 위한 리그닌/알긴산 비드의 제조 및 특성

Preparation and Characterization of
Lignin/Alginic Acid Bead for
Hexavalent Chromium Ions Removal

2018 년 2 월

서울대학교 대학원
바이오시스템 · 소재학부
바이오소재공학전공
우 희 창

6가 크롬 이온 제거를 위한 리그닌/알긴산 비드의 제조 및 특성

지도교수 이 기 훈

이 논문을 농학석사 학위논문으로 제출함

2017 년 11 월

서울대학교 대학원

바이오시스템 · 소재학부

바이오소재공학전공

우 희 창

우희창의 석사학위논문을 인준함

2017 년 12 월

위 원 장 박 중 신 (인)

부위원장 이 기 훈 (인)

위 원 기 창 석 (인)

초 록

본 연구에서는 6가 크롬 이온 제거를 위한 천연 고분자 기반의 흡착제를 제조함에 있어서 산 침전법을 이용한 리그닌/알긴산 비드를 제조하였고, 이를 통해 리그닌의 담지 효율 및 흡착 성능을 극대화하고 흡착 후 회수 및 재사용이 가능한 흡착제를 만들고자 하였다. 또한 최적 제조 조건을 찾기 위해 2%(w/v) 농도의 알긴산나트륨과 0~5%(w/v) 농도의 리그닌을 이용하여 리그닌/알긴산 비드를 제조하였고, 각각의 비드에 대하여 리그닌의 담지 효율, 비드의 역학적 특성 및 6가 크롬 이온에 대한 흡착 성능을 분석 비교하였다. 그 결과, 리그닌과 알긴산나트륨의 농도가 각각 2%(w/v) 일 때의 조건을 최적 제조 조건으로 설정할 수 있었고, 이 때 제조된 비드는 88.4%의 담지 효율을 가졌으며, 6가 크롬 이온에 대하여 136.9 mg/g의 높은 흡착 성능을 보여주었다. 최적 조건으로 제조된 리그닌/알긴산 비드를 이용하여 6가 크롬 이온에 대한 흡착 특성을 살펴보고, 흡착 등온선 분석과 동역학 분석을 한 결과, Freundlich isotherm 모델과 pseudo-second-order 모델에 매우 근접한 거동을 보여 화학적 흡착이 우세하게 작용하고, 두 가지 이상의 이질적인 기작에 의해서 6가 크롬 이온이 리그닌/알긴산 비드에 흡착되는 것으로 볼 수 있었다. 또한 EDS와 XPS를 이용하여 흡착 전, 후의 리그닌/알긴산 비드의 표면 특성을 분석하였고, 이를 통해 6가 크롬 이온의 일부가 3가 크롬 이온으로 환원되고, 비드에 존재하는 히드록시기, 메톡시기, 카르보닐기와 같은 산소 원자를 포함하는 작용기들이 6가 크롬 이온 또는 3가 크롬 이온과 결합하는 것으로 흡착 기작을 생각해 볼 수 있었다. 1M 티오요소 수용액을 이용하여 탈착 및 재흡착 실험을 진행하였으며, 4회 재흡착에서 초기 흡착 대비 89.6%의 재생

효율을 보여주어 재활용의 가능성을 확인할 수 있었다. 또한 6가 크롬 이온과 함께 구리 이온, 아연 이온, 니켈 이온이 혼합된 금속 이온 용액에 대해 6가 크롬 이온의 선택적 흡착이 가능함을 알 수 있었다. 이처럼 본 연구에서 제조한 리그닌/알긴산 비드는 6가 크롬 이온에 대해 높은 흡착 성능을 나타내며 재사용 및 선택적인 흡착이 가능함을 보여 흡착제로서의 높은 성능을 입증하였다. 또한 알긴산 비드를 담지체로 활용하여 흡착 분야에 적용함으로써 알지네이트의 공정 및 이용에 대한 새로운 방법을 제시하였다.

주요어: 중금속 흡착, 6가 크롬 이온, 리그닌, 알지네이트, 리그닌/알긴산 비드

학 번: 2016-21476

목 차

초 록.....	i
목 차.....	iii
List of Tables	vi
List of Figures	vii
제 1장 서론.....	1
제 2장 문헌 연구.....	4
2.1. 6가 크롬 이온의 흡착.....	4
2.1.1. 6가 크롬 이온.....	4
2.1.2. 6가 크롬 이온의 생흡착 기작.....	4
2.2. 리그닌을 이용한 6가 크롬 이온 제거	9
2.2.1. 리그닌의 특성.....	9
2.2.2. 리그닌을 이용한 6가 크롬 이온 제거 사례.....	11
2.3. 알지네이트를 이용한 금속 이온 흡착.....	15
2.3.1. 알지네이트의 특성.....	15
2.3.1. 알지네이트의 겔 형성 방법	15
2.3.2. 알지네이트를 이용한 금속 이온 흡착 사례	16
제 3장 재료 및 방법.....	18
3.1. 재료	18
3.2. 방법	18

3.2.1. 리그닌/알지네이트 용액 및 리그닌/알긴산 비드의 제조	18
3.2.2. 리그닌/알지네이트 용액의 유변학적 특성 분석.....	21
3.2.3. 리그닌/알긴산 비드의 특성 분석.....	21
3.2.3.1. 형태학적 특성 분석.....	21
3.2.3.2. 리그닌 손실량 및 담지 효율 측정	21
3.2.3.3. 역학적 특성 분석	22
3.2.3.4. 화학적 구조 특성 분석.....	23
3.2.3.5. 영점 전하 측정.....	23
3.2.4. 리그닌/알긴산 비드의 금속 이온 흡착 성능 및 특성 분석	24
3.2.4.1. 금속 이온 표준 용액 제조	24
3.2.4.2. 금속 이온 흡착 성능 측정	24
3.2.4.3. 리그닌/알긴산 비드의 표면 특성 분석	25
3.2.4.4. 6가 크롬 이온 탈착 및 재흡착 실험	26
 제 4장 결과 및 고찰.....	28
4.1. 리그닌/알지네이트 용액 및 리그닌/알긴산 비드의 제조.....	28
4.2. 리그닌/알지네이트 용액의 유변학적 특성	31
4.3. 리그닌/알긴산 비드의 특성.....	32
4.3.1. 형태학적 특성.....	32
4.3.2. 리그닌의 손실량 및 담지 효율.....	35
4.3.3. 역학적 특성	39
4.3.4. 화학적 구조 특성	41
4.3.5. 리그닌 함량 당 6가 크롬 이온에 대한 흡착 성능	43
4.4. 리그닌/알긴산 비드의 6가 크롬 이온 흡착 특성.....	46
4.4.1. pH에 대한 영향.....	46

4.4.2. 흡착 등온선 분석	51
4.4.3. 흡착 동역학 분석	58
4.4.4. 흡착 표면 분석	64
4.4.5. 탈착 및 재흡착	70
4.4.6. 선택적 흡착 특성	73
 제 5장 결론	 75
 참고문헌	 78
Abstract	90

List of Tables

Table 1.	Adsorption capacity of lignin-based sorbents for Cr(VI) ions removal.....	14
Table 2.	Sample ID of prepared lignin/alginic acid(LA) beads (or lignin/alginate solution)	20
Table 3.	Photographs of alginic acid beads prepared with different sodium alginate concentration (AX: X is the concentration of sodium alginate in %(w/v), scale bar: 2mm)	29
Table 4.	Isotherm parameters of Cr(VI) adsorption onto L2A2 beads	57
Table 5.	Kinetics parameters of Cr(VI) adsorption onto L2A2 beads	63
Table 6.	Assignments of main spectral bands based on binding energies (BE) and atomic percentage (AP) for LA beads and Cr-sorbed LA beads.....	69

List of Figures

Figure 1.	Mechanism of Cr(VI) biosorption by biomaterials [31].	8
Figure 2.	Schematic representation of a structural fragment from wheat straw lignin [37].	10
Figure 3.	Photographs of lignin/alginate acid (LA) beads prepared with different lignin concentration.	30
Figure 4.	Shear viscosities of lignin/sodium alginate solutions with different lignin concentrations; alginate concentration: (a) 0% (w/v), (b) 2% (w/v).	33
Figure 5.	SEM of cross-section of LA beads with different initial lignin concentration; (a) L0A2, (b) L1A2, (c) L2A2, (d) L3A2, (e) L4A2, (f) L5A2 (scale bar: 10 μ m).	34
Figure 6.	Amount of leaked lignin in coagulant (a) and loading efficiency of lignin (b) in LA beads with different initial lignin concentration (ratio of dope solution to coagulant: 1 mL: 20 mL) (n=3, error bar: mean \pm SD).	37
Figure 7.	Amount of leaked lignin in coagulant during preparation of L2A2 beads with different type of coagulant (n=3, error bar: mean \pm SD).	38
Figure 8.	Load at 60% strain of native L2A2 beads and GA-treated L2A2 beads with different initial lignin concentration (n=3,	

error bar: mean \pm SD).....	40
Figure 9. FTIR spectra of lignin, alginic acid (LOA2), and LA beads with different initial lignin concentration.....	42
Figure 10. Cr(VI) adsorption capacity (column) and adsorption capacity per used lignin (line + symbol) of L2A2 beads with different initial lignin concentration (Cr(VI) ions concentration 100 mg/L, pH 2, temperature: 25°C, time: 24 h) (n=3, error bar: mean \pm SD).....	44
Figure 11. Effect of initial pH on the Cr(VI) adsorption capacity of L2A2 beads (Cr(VI) ions concentration: 100 mg/L, temperature: 25°C, time: 24 h) (n=3, error bar: mean \pm SD).	48
Figure 12. Point of zero charge of lignin (red square), sodium alginate (blue circle), alginic acid bead (green triangle), and L2A2 bead (orange inverted triangle) (temperature: 25°C, time: 24 h).....	49
Figure 13. Photographs of batch experiment after Cr(VI) adsorption with L2A2 beads at initial pH 1 (a) and pH 2 (b).....	50
Figure 14. Effect of initial Cr(VI) ion concentration on the equilibrium Cr(VI) adsorption capacity of L2A2 beads (pH 2, temperature: 25°C, time: 24 h).....	52
Figure 15. Isotherm curve of Cr(VI) adsorption onto L2A2 beads and adjustment of Langmuir isotherm model (red line) and	

Freundlich isotherm model (blue dotted line) to the experimental data (pH 2, temperature: 25°C, time: 24 h).....	55
Figure 16. Adsorption isotherm; fitting results by Langmuir isotherm model (a) and Freundlich isotherm model (b) of Cr(VI) adsorption onto L2A2 beads.....	56
Figure 17. Kinetics curve of Cr(VI) adsorption onto L2A2 beads and adjustment of pseudo-first-order model (red line) and pseudo-second-order model (blue dotted line) to the experimental data (Cr(VI) concentration: 100 mg/L, pH 2, temperature: 25°C).....	61
Figure 18. Adsorption kinetics; fitting results by pseudo-first-order model (a) and pseudo-second-order model (b) of Cr(VI) adsorption onto L2A2 beads.....	62
Figure 19. EDS spectra of L2A2 beads before (a) and after (b) Cr(VI) adsorption.....	66
Figure 20. XPS survey spectra of L2A2 beads and Cr-sorbed L2A2 beads.....	67
Figure 21. High resolution XPS spectra of L2A2 beads (a & c) and Cr-sorbed L2A2 beads (b, d & e).....	68
Figure 22. Effect of desorption agent on desorption efficiency for L2A2 beads (desorption time: 12 h, re-adsorption time: 24 h) (n=3, error bar: mean±SD).....	71

Figure 23. Recycling of L2A2 beads for Cr(VI) adsorption (n=3, error bar: mean \pm SD).....	72
Figure 24. Adsorption capacity of Cr(VI), Cu, Zn and Ni ions onto L2A2 beads (metal ion concentration: 100 mg/L, pH 2, temperature: 25°C, time: 24 h).....	74

제 1 장 서 론

다양한 산업 분야에서 발생되고 있는 폐수는 심각한 환경 오염을 일으키고 있으며, 특히 폐수에 포함되어 있는 중금속은 환경 및 생태계에 해로운 영향을 미치고 있다 [1]. 이러한 이유 때문에 폐수 내에 함유된 중금속의 위험성은 지속적으로 부각되고 있다. 크롬은 금속 도금, 가죽 태닝 등의 산업 공정에서 주로 발생하는 중금속으로, 폐수 내에서 다양한 원자가를 가지는 이온의 형태로 존재하게 된다 [2]. 이 중 6가 크롬 이온은 먹이 사슬을 통해 인체 내에 축적되어 장기 손상 및 암을 유발시킨다. 따라서 이를 제거하기 위한 연구들이 많이 이루어지고 있다 [3, 4].

6가 크롬 이온을 비롯하여 금속 이온을 제거하는 방법에는 이온 교환, 응집, 침전, 흡착 등이 존재한다. 이 중 흡착을 통한 처리 방법은 고형의 흡착제를 이용하여 금속을 흡착, 제거하기 때문에 이를 회수하고 재사용하는 데에 용이함을 가지고 있으며, 2차 부산물이 발생하지 않기 때문에 효율적인 방법이다 [5, 6].

리그닌은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 함께 목질부를 구성하고 있는 바이오매스 중 하나로서, 셀룰로오스 다음으로 지상에서 가장 많이 존재하는 천연고분자이다. *p*-쿠마릴 알코올 (*p*-coumaryl alcohol), 코니페릴 알코올 (coniferyl alcohol), 시나필 알코올 (sinapyl alcohol) 등의 페놀 프로판 구조를 갖는 모노리그놀 (monolignol)로 이루어져 있으며, 산화 중합 반응을 통해 3차원적인 화학 구조로 되어 있다 [7]. 리그닌에는 히드록시기가 매우 풍부하게 존재하고 있으며, 이와 함께 메톡시기, 카르보닐기, 알데히드기와 같은 여러 가지 작용기를 가지고

있어, 이를 이용한 중금속 흡착제 또는 환원제 연구가 수행되고 있다 [8-11]. 하지만 리그닌의 분자량은 펄핑 과정을 거치면서 3,000 Da에서 4,000 Da의 정도로 감소되며, 리그닌의 화학적 구조 또한 일정하지 않게 변하기 때문에 리그닌을 단독으로 사용하기에 어려움을 가진다 [2]. 또한 분말형태의 리그닌을 사용할 경우, 중금속 흡착 후 회수가 어렵고, 추가 비용이 발생할 수 있다. 이러한 이유 때문에 많은 연구들이 리그닌과 함께 다른 고분자들을 복합화하여 중금속 흡착제 제조에 사용하고 있다 [12-14].

알지네이트는 갈조류의 세포벽에서 추출되는 음이온성 다당류 중 하나로서, 생체 친화적이며 생체 적합성을 가지고 있어 식품 분야나 의료 분야에 많이 이용되고 있는 천연고분자이다 [15, 16]. 알지네이트 수용액은 겔을 쉽게 형성할 수 있으며, 생성된 겔은 공극을 가지고 있어 넓은 비표면적을 가진다. 이러한 특성을 이용하여 기능성을 가지는 물질들을 효율적으로 내포할 수 있는 담지체로서 알지네이트를 이용하려는 연구들이 많이 수행되고 있다 [17-18]. 또한 알지네이트 내에 중금속을 흡착할 수 있는 물질을 담지하고 흡착제로 제조한 연구도 확인되었다 [19-21].

본 연구에서는 리그닌을 6가 크롬 이온을 제거하기 위한 흡착제로 활용함에 있어, 흡착 후 회수 및 재사용이 가능하도록 알지네이트와 같이 복합하여 비드 형태로 제조하였다. 일반적으로 알지네이트 겔은 중성 조건에서 염화칼슘 수용액을 이용한 물리적 가교에 의하여 제조되지만, 이럴 경우 리그닌의 용해도에 인하여 많은 양의 리그닌이 유출될 가능성이 있다. 따라서 본 연구에서는 산 침전법을 이용하여 리그닌을 담지한 알긴산 비드 (리그닌/알긴산 비드)를 제조함으로써 비드의 리그닌 담지 효율을 높이하고자 하였다. 리그닌/알긴산 비드의 제조에 있어서 최적

제조 조건을 찾기 위해 리그닌과 알긴산나트륨의 혼합 비율을 달리하여 각각의 비드를 제조하고, 리그닌의 담지 효율, 비드의 역학적 특성 및 흡착 성능 등을 비교하였다. 최적 조건으로 제조된 리그닌/알긴산 비드의 6가 크롬 이온에 대한 흡착 거동을 분석하기 위하여 pH 및 6가 크롬 이온의 초기 농도, 흡착 시간 등의 여러 조건을 달리하여 흡착을 진행하였다. 또한 에너지 분산형 분광 분석법 (EDS), X-선 광전자 분광법 (XPS)과 같은 표면 분석 방법을 이용하여 흡착 전, 후의 리그닌/알긴산 비드의 표면 특성을 분석하고, 이를 통하여 6가 크롬 이온에 대한 흡착 기작을 알아보려고 하였다. 마지막으로 탈착제를 이용하여 리그닌/알긴산 비드의 재사용 가능성을 확인하였다.

제 2장 문헌 연구

2.1. 6가 크롬 이온의 흡착

2.1.1. 6가 크롬 이온

크롬은 금속 도금, 가죽 태닝, 목재 방부 등 다양한 산업 공정에서 발생하는 중금속 중 하나로서, 폐수에 함유되어 환경에 노출되면서 심각한 환경 문제를 일으킨다 [22]. 크롬 이온은 수용액 내에서 3가, 6가 등의 다양한 원자가를 가지는 산화물의 형태로 존재하게 된다. 3가 크롬 이온의 경우, 염기성의 조건에서 침전되는 특성을 가지고 있어 이동성이 적으며, 인체에 대한 독성이 6가 크롬 이온보다 300배 정도 낮은 정도로 매우 미미하다 [23]. 하지만 6가 크롬 이온의 경우, 인체에 대한 독성이 매우 크며, 인체 내에 축적되면 구토, 설사와 같은 증상과 함께 간 손상, 폐 부종과 같은 장기 손상 및 암을 유발시킬 수 있다 [24]. 이러한 6가 크롬 이온의 위해성을 예방하기 위해 세계보건기구는 수질 내 6가 크롬 이온 함량을 0.05 mg/L 이하로 규정하고 있으며, 이를 제거 하기 위한 방법들을 연구하고 있다 [25].

2.1.2. 6가 크롬 이온의 생흡착 기작

6가 크롬 이온을 처리하는 방법에는 이온 교환, 물리적·화학적 침전, 막을 이용한 여과, 흡착 등이 존재한다. 이온 교환을 이용한 처리 방법은 금속 이온 제거 효율이 높은 방법이지만 이온 교환 수지의 가격이 비싸며, 재생하는데 추가적인 비용이 많이 들고 심각한 이차 오염물질이 발생할 수 있다는 단점을 가지고 있다. 막을 이용한 여과 방법의 경우, 제거

효율이 높지만, 비용이 많이 들고 처리 과정이 복잡하며 유량에 한계가 있어 금속 이온 제거에 제한적인 단점이 있다 [26]. 응집이나 침전과 같은 방법은 슬러지와 같은 침전물이 발생하기 때문에 추가적인 비용이 들 뿐만 아니라 회수에 어려움을 가진다 [27]. 반면, 흡착을 통한 처리 방법은 고형의 흡착제를 사용함으로써 이를 회수하고 재사용이 가능하다. 또한 처리 과정에서 추가적인 비용이 거의 들지 않아 경제적인 장점을 가지고 있어 6가 크롬 이온을 비롯하여 금속 이온을 제거하는 방법으로 많이 사용되고 있다 [28]. 또한 최근에는 상용화되어 있는 흡착제인 활성탄, 제올라이트 (Zeolite)를 대신하여 바이오매스를 흡착제로 제조, 이용함으로써 경제적인 이점과 함께 선택적으로 금속 이온을 제거하려는 시도들이 많이 이루어지고 있다 [29-31].

현재 상용화되어 사용되고 있는 흡착제는 대부분 특정 리간드를 이용하여 금속이온과의 착화물 형성을 통해 금속 이온들을 제거하게 된다. 하지만 바이오매스를 통한 금속 이온의 제거는 착화물 형성 이외에도 이온 교환, 환원 등 다양한 기작들이 복합적으로 작용하는 것으로 알려져 있다 [3, 31]. 현재까지 알지네이트, 키토산, 리그닌 등과 같은 다양한 종류의 바이오매스가 6가 크롬 이온을 제거하기 위한 흡착제로 활용이 가능하다고 보고되고 있으며, 흡착 기작을 제시하기 위한 실험들이 진행되고 있다.

Saha et al. [3]은 생흡착의 기작을 (1) 음이온 흡착, (2) 환원-결합 흡착, (3) 음이온-양이온 흡착, (4) 환원-음이온 흡착의 네가지 기작으로 기술하였다. 음이온 흡착은 음전하를 가지는 산화물로 존재하는 6가 크롬 이온이 흡착제 표면에 있는 양전하를 띄는 작용기와 정전기적 인력으로 흡착되는 것으로 설명한다. 환원-결합 흡착은 산성 조건에서 흡착제에 의해 6가 크롬 이온이 3가 크롬 이온으로 환원이 된 후, 3가 크롬이

흡착되는 것을 말한다. 음이온-양이온 흡착이란 흡착제를 통해 6가 크롬 이온의 일부가 3가 크롬 이온으로 환원이 되고 난 후, 두 가지 형태의 이온이 동시에 흡착이 일어나는 것으로 설명된다. 환원-음이온 흡착은 6가 크롬 이온의 일부가 흡착제에 의해 3가 크롬 이온으로 환원이 된 후, 남은 6가 크롬 이온만이 흡착되는 기작으로 설명하였다. 이러한 네 가지 기작들은 흡착제에 따라서 동시에 일어날 수 있으며, 흡착제에 존재하는 작용기에 결정된다고 설명하였다.

Fiol et al. [29]은 포도 줄기와 알긴산나트륨을 혼합하여 방사 원액을 제조한 후, 0.1M 염화칼슘 수용액을 응고욕으로 하여 비드를 만들었다. 제조된 비드를 이용해 6가 크롬 이온에 대한 흡착 실험을 수행하였고, 그 중 공존하는 염의 영향을 살펴보기 위해 0~1 mol/L 범위의 다양한 농도의 염화나트륨 (NaCl)이 존재하는 6가 크롬 이온 용액을 이용하여 흡착 실험을 진행하였다. 실험 결과, 염에 대한 영향이 매우 미미함을 확인하였으며, 이러한 사실로부터 크롬 이온이 전하를 갖는 흡착제 표면과 정전기적 인력을 통해 결합을 형성하지 않는다고 설명하였다. Albadarin et al. [32] 또한 리그닌을 이용하여 6가 크롬 이온을 흡착하는 연구에서 염화나트륨을 이용하여 이온 세기의 영향을 살펴보았고, 이 연구에서도 6가 크롬 이온 흡착에 이온의 세기가 큰 영향을 주지 않음을 확인하였다.

Vieira et al. [30]은 키토산을 이용하여 필름을 제작하고 크롬, 구리, 수은 이온에 대한 흡착 기작에 대해 살펴보았다. 이 연구에서는 키토산 필름과 함께 글루타알데히드 (glutaraldehyde) 또는 에피클로로하이드린 (epichlorohydrin) 가교 처리한 필름을 사용하여 흡착 특성을 비교 분석하였다. 이들은 금속 이온 흡착 후, X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여 키토산 필름의 표면 특성을 분석하였다. 크롬 이온의 경우, 3가 크롬 이온에 해당하는 결합

밴드만이 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 토대로 6가 크롬 이온이 키토산에 의해 3가 크롬 이온으로 모두 환원이 되고 흡착이 이루어진 것으로 설명하였다.

Park et al. [31]은 갈색 해초 중 하나인 *Ecklonia*를 이용하여 6가 크롬 이온을 제거하였으며, 이에 대한 새로운 기작을 제시하였다. Figure 1과 같이 6가 크롬 이온이 3가 크롬 이온으로 환원이 되며, 이것은 크게 직접적인 환원과 간접적인 환원으로 분류할 수 있다고 설명하였다. 이 기작에 따르면, 직접적인 환원의 경우, 산화물 형태의 6가 크롬 이온이 전자를 공여할 수 있는 작용기와 접촉하여 수용액 상태에서 3가 크롬 이온으로 환원이 되며, 환원된 3가 크롬 이온은 수용액 상태에 남아 있거나, 흡착제의 작용기와 결합하여 착화물을 형성하게 된다. 간접적인 환원의 경우, 3단계의 과정을 거쳐 환원이 이루어지게 된다고 하였다. 이 과정은 우선, 6가 크롬 이온 산화물이 흡착제 표면의 양전하를 갖는 작용기와 결합하는 단계, 결합 후 근접한 또 다른 작용기에 의한 3가 크롬 이온으로 환원이 되는 단계, 마지막으로 3가 크롬 이온이 근접한 양전하를 갖는 작용기와의 정전기적 반발에 의해 수용액 내로 탈착 되거나, 근접한 작용기와 착화물을 형성하게 되는 단계로 이루어진다. 이러한 두 가지 기작은 동시에 일어나게 되며 그 비율은 pH, 6가 크롬 이온 농도, 생흡착제의 특성과 같은 생흡착 시스템 조건에 의존하게 된다고 설명하였다.

바이오매스를 이용한 6가 크롬 이온의 생흡착의 경우, 정확한 기작이 규명되지는 않았지만, 위에 언급된 연구들을 비롯하여 다수의 연구들에서 6가 크롬 이온의 직접적인 흡착 뿐만 아니라 3가 크롬 이온으로의 환원도 동시에 일어난다고 보고하였다 [33-35].

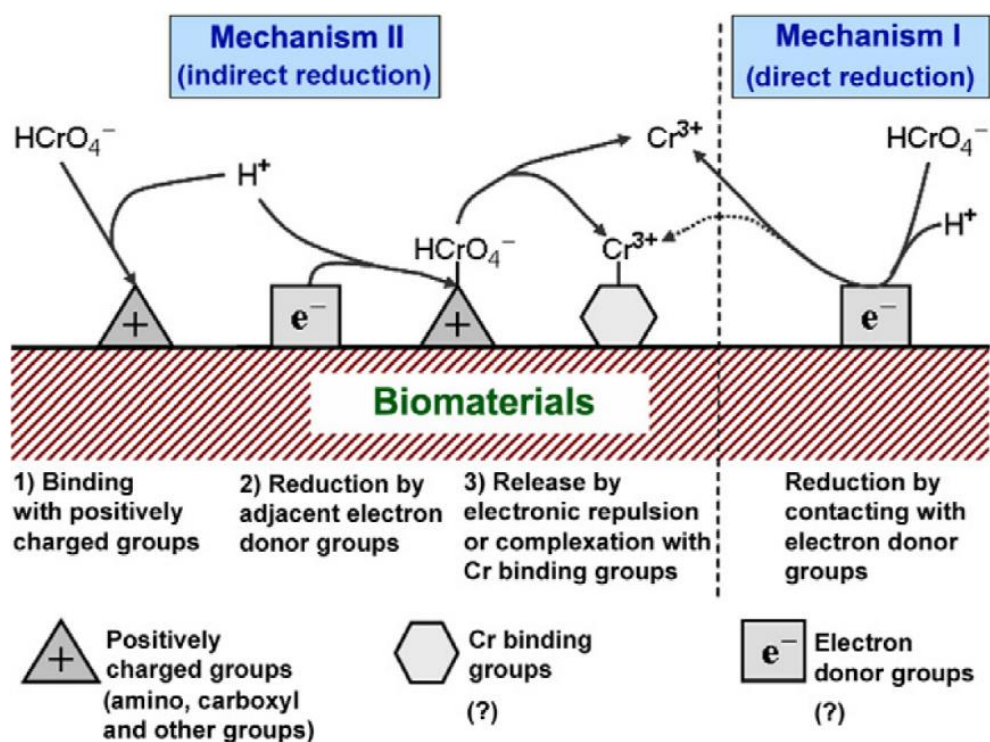


Figure 1. Mechanism of Cr(VI) biosorption by biomaterials [31].

2.2. 리그닌을 이용한 6가 크롬 이온 제거

2.2.1. 리그닌의 특성

리그닌은 페닐 프로판 구조 단위로 이루어진 여러 종류의 모노리그놀이 산화 중합을 통해 β -O-4, α -O-4, 5-5 등의 결합으로 구성된 3 차원 구조의 페놀성 고분자 화합물이다 (Figure 2) [36, 37]. 모노리그놀로는 p-쿠마릴 알코올 (p-coumaryl alcohol), 코니페릴 알코올 (coniferyl alcohol), 시나필 알코올 (sinapyl alcohol)이 존재한다 [38]. 리그닌은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 함께 목질부를 구성하고 있는 천연고분자로서 셀룰로오스 다음으로 지상에서 가장 많이 존재하는데 [39], 대부분의 리그닌이 제지 생산과 같은 공정 과정에서 부산물로 연간 5 천만 톤 이상 발생되고 있으며, 대부분이 버려지거나 연료로 사용되고 있다 [40]. 그러나 최근에 들어서는 히드록시기, 메톡시기, 카르보닐기, 알데히드기와 같은 작용기가 풍부하게 존재하는 리그닌의 화학적 특성을 이용하여 금속 이온을 제거할 수 있는 흡착제로서 활용하거나 [41-44] 다른 물질과 복합화하여 보강제로 사용하거나 [45, 46] 항균성의 특성을 의료 분야에 적용하는 [47, 48] 등 많은 분야에서 리그닌을 이용하는 연구들이 수행되고 있다. 하지만 리그닌의 분자량은 공정 방법에 따라 분자량이 달라지지만, 3,000 Da 에서 4,000 Da 정도의 저분자량을 가진다. 또한 리그닌을 얻는 자원의 종류에 따라서 그 화학적 구조가 다르고 불명확하다. 이러한 저분자량과 불균일하고 불명확한 화학적 구조의 특성은 리그닌을 단독으로 사용함에 있어서 어려움을 가지게 한다 [36].

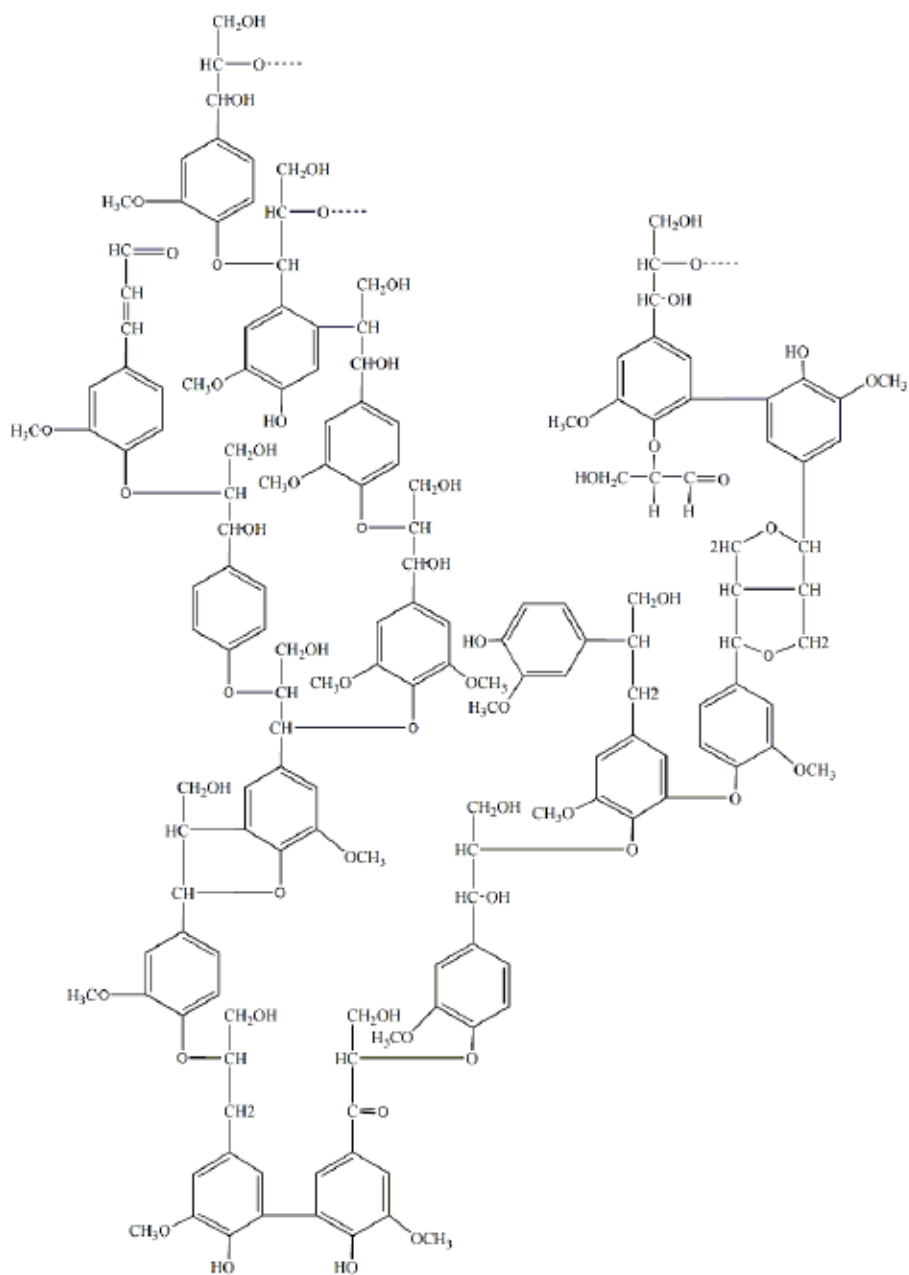


Figure 2. Schematic representation of a structural fragment from wheat straw lignin [37].

2.2.2. 리그닌을 이용한 6가 크롬 이온 제거 사례

히드록시기, 메톡시기, 카르보닐기, 알데히드기와 같은 작용기를 가지고 있는 리그닌은 6가 크롬 이온을 비롯하여 여러 금속 이온들을 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다. 많은 연구들이 리그닌을 이용하여 6가 크롬 이온을 제거하기 위한 흡착제를 제조하고 그 특성을 분석하고 있었다.

Kwak et al. [12]은 실크 세리신과 크라프트 리그닌을 같이 사용하여 에탄올을 용매로 하여 6가 크롬 이온 제거를 위한 비드 형태의 흡착제를 제조하였다. 제조된 흡착제를 이용한 흡착 실험에서 pH 조건에 따른 6가 크롬 이온의 흡착 성능을 살펴보았으며, pH 2에서 가장 높은 흡착 성능을 확인하였고, 이는 정전기적 인력에 의한 것으로 설명하였다. 또한 실크 세리신과 리그닌의 함량 비율을 달리하여 제조에 있어서 최적 비율을 찾았으며, 5:5 비율에서 68.42 mg/g의 흡착 성능을 보여주었다. 이 연구에서는 또한 비드 형태의 흡착제로 제조함으로써 흡착 실험 후 회수가 가능하였으며, 0.1M 수산화나트륨 수용액을 사용하여 크롬 이온을 탈착하고 사용된 비드를 재흡착하는 실험을 수행하였다. 7회의 재흡착 실험 또한 진행하였으며 초기 흡착 성능 대비 80%의 흡착 성능을 유지하는 것을 확인하였다.

Song et al. [10]은 에피클로로하이드린을 가교제로 이용하여 산화 철 입자를 리그닌으로 코팅한 후, 리그닌의 표면에 다이에틸렌트리아민(diethylenetriamine)을 도입하여 6가 크롬 이온을 제거하기 위한 흡착제를 제조하였다. 제조된 흡착제는 적외선 분광법과 X선 회절법을 통해 리그닌과 다이에틸렌트리아민이 도입되었음을 확인하였다. 제조된 흡착제는 6가 크롬 이온 제거에 대해 흡착 등온선 시험과 흡착 동역학 시험을 통해 흡착 거동을 살펴보았으며, 흡착 등온선 곡선 모델인 랭뮤어 등온선 모델 (Langmuir isotherm model)에 적합함을 나타내었고, 모델

식을 통해 최대 흡착 성능이 123 mg/g의 흡착 성능을 보임을 확인하였다. 이 연구에서는 0.4M 염화나트륨과 0.2M 수산화나트륨 수용액을 탈착 용액으로 하여 재사용 실험을 진행하였으며, 5번의 재사용 실험 시 초기 흡착 성능과 비교하였을 때 효율이 13% 감소하였음을 확인하여 흡착제의 재생 및 재사용 가능성을 확인하였다.

Liang et al. [13]은 리그노술폰산나트륨 (sodium lignosulfonate)에 글루코스 (glucose)를 이용하여 열처리 중합 반응을 처리함으로써 리그닌 기반 수지를 제조하였고, 6가 크롬 이온에 대한 흡착 거동을 분석하였다. 흡착 등온선 모델을 적용한 결과, 리그닌 기반 수지의 경우, 프로인틀리히 등온선 모델 (Freundlich isotherm model)에 적합하였으며, 최대 흡착 성능은 74.29 mg/g인 것을 확인하였다. 또한 6가 크롬 이온 흡착 전 후의 흡착제의 적외선 분광 곡선 비교 분석을 하였다. 이를 통해 전자-공여 전달체와 수소 이온의 존재에서 6가 크롬 이온이 3가 크롬 이온으로 환원이 일어나고 3가 크롬 이온과 히드록시기, 에테르기, 카르보닐기, 카르복실기와 같은 산소를 포함하는 작용기들 사이에서 착화물이 형성되면서 6가 크롬 이온을 제거한다고 설명하였다.

위에 언급된 연구들 이외에도 6가 크롬을 제거하기 위해 리그닌을 기반으로 하여 흡착제를 제조한 연구들이 있었으나 [14, 49, 50], 펄핑 과정에서 발생하는 리그닌을 이용하여 6가 크롬 이온을 제거하는 연구들의 수가 많지 않음을 확인할 수 있었다. Table 1은 리그닌 기반 흡착제를 통해 6가 크롬 이온을 제거한 논문들을 조사하여 정리한 것으로, 대부분의 연구에서 리그닌과 다른 물질과 복합화하여 흡착제를 제조하였음을 알 수 있었다. 또한 6가 크롬 이온을 흡착한 후에 흡착제를 다시 회수하고, 재사용하기 위하여 자성을 갖도록 만들어 회수가 가능하도록 하거나 [10], 다른 물질과의 복합화를 통해 물리적으로

회수가 용이한 마이크로 이상의 크기를 갖는 흡착제를 제조하기도 하였다
[10, 12, 13, 35].

Table 1. Adsorption capacity of lignin-based sorbents for Cr(VI) ions removal

Sorbent	Type	Adsorption	Reference
		Capacity ^{*a, b} (mg/g)	
M-lignin-ECH-DETA	particle	123 ^a	Z. Song et al.[10]
Silk sericin/lignin bead	bead	139.86 ^a	H. W. Kwak et al.[12]
Lignin-based resin (LBR)	resin	41.847 ^a	F. B. Liang et al.[13]
Chitosan-lignin composites	powder	111.11 ^a	V. Nair et al.[14]
lignin (alkali low sulfonate content)	powder	31.6 ^b	A. B. Albadarin et al.[32]
H3PO4-activated lignin	powder	77.85 ^a	A.B. Albadarin et al.[34]
Lignin-based resin (LBR)	resin	57.681 ^a	F. B. Liang et al.[35]
Activated kraft lignin	powder	75.75 ^a	N. Tazrouti et al.[50]

^{*a}: maximum adsorption capacity calculated by Langmuir isotherm model

^{*b}: maximum adsorption capacity calculated by Dubinin-Radushkevich isotherm model

2.3. 알지네이트를 이용한 금속 이온 흡착

2.3.1. 알지네이트의 특성

대표적인 천연 고분자 중 하나인 알지네이트는 갈조류의 세포벽에서 추출되는 음이온성 다당류이다. 알지네이트는 β -D-만누론산 (β -D-mannuronic acid)와 α -L-굴루론산 (α -L-guluronic acid)의 두 단량체로 구성되어 있으며, 두 단량체의 구성에 따라 알지네이트의 분자량, 역학적 특성, 구조적 특성 등이 달라지게 된다 [51]. 알지네이트는 화학적, 물리적 처리를 통해 쉽게 겔의 형태를 형성할 수 있으며, 생체 친화성, 생체 분해성, 다공성 등의 특징을 가지고 있기 때문에 세포 외 기질, 지지체, 약물 전달체 등과 같은 의료 분야에 많이 활용되고 있다 [52, 53].

2.3.1. 알지네이트의 겔 형성 방법

알지네이트는 젤라틴, 한천과 같은 천연 다당류와 다르게 온도에 의존하지 않는 겔을 형성할 수 있는 특성을 가지고 있으며, 일반적으로 알려진 방법은 칼슘 이온과 같은 2가의 양이온과 이온성 가교 결합을 통하여 형성하는 방법이다. 하지만 2가의 양이온을 사용하지 않고도 겔을 형성할 수 있는 방법 또한 알려져 있다 [54-56]. 이 방법은 알지네이트 용액의 pH를 우론산 (uronic acid) 잔기들의 pKa 값 이하로 낮추어 겔을 형성하는 것이다. 일반적으로 알지네이트를 구성하고 있는 β -D-만누론산과 α -L-굴루론산의 pKa 값은 0.1M 염화나트륨 수용액 내에서 각각 3.38, 3.65으로 알려져 있는데 [57], Atkins et al. [58]은 우론산의 카르복실기가 양자화되면서 음전하를 잃게 되고 이에 따른 분자 사슬 간 반발력이 해소되면서 응집이 일어나, 그 결과 분자 사슬 간 발생하는 수소결합에 의해 안정화되어 겔을 형성된다고 제안하였다. 이와 같이 산성

조건에서 겔을 형성하는 능력은 알지네이트의 화학적 구조 또는 분자량에 따라서 조금씩 달라지게 된다 [59, 60].

2.3.2. 알지네이트를 이용한 금속 이온 흡착 사례

겔 형성 시 다공성으로 큰 비표면적을 가질 수 있는 알지네이트의 성질을 이용하여, 많은 연구들이 알지네이트와 함께 금속 이온을 흡착할 수 있는 물질을 혼합하여 제조함으로써 효율적인 금속 이온 제거가 가능한 흡착제를 제조하려는 것을 확인할 수 있었다.

Vu et al. [19]은 알지네이트 비드 안에 자철석 (magnetite)과 함께 그래핀 산화물 (graphene oxide)을 담지하여 6가 크롬 이온과 5가 비소 이온을 흡착 성능이 향상된 흡착제를 제조하였다. 제조된 흡착제는 6가 크롬 이온, 5가 규소 이온, 2가 구리 이온, 2가 카드뮴 이온이 포함된 혼합 용액에서 선택적 흡착 성능을 보이지는 않았으나, 약 80~100%의 흡착 효율 (adsorption efficiency)을 보여주었다. 또한 흡착 실험 후 흡착제는 자성의 성질을 이용하여 회수가 가능하였으며, 최소 5번 이상의 재사용이 가능함을 확인하였다.

Yan et al. [20]은 염화칼슘 수용액을 응고욕으로 하여 알지네이트 비드를 제조한 후, 비드 표면에 가교 반응을 통해 PEI를 도입하여, 코어-셸 구조의 흡착제를 제조하였다. 제조된 흡착제로 6가 크롬 이온을 제거하는 흡착 실험을 진행하였으며, 431.6 mg/g의 흡착 성능을 확인하였다. 또한 비드 형태의 흡착제를 제조함으로써 흡착 실험 후, 회수가 가능하였으며, 0.1M 수산화나트륨 수용액을 통한 6가 크롬 이온 탈착을 거쳐 10회의 재사용 흡착 실험을 진행하였다. 재사용 실험에서 6회까지 약 90%의 6가 크롬 이온 제거율을 보여주었지만 그 이상에서는

제거율이 급격히 감소하여 10회 실험에서는 약 50%의 제거율이 나타났다.

Kumari et al. [21]은 2가 납 이온을 격리시킬 수 있는 *Pseudomonas aeruginosa* N6P6의 세포 외 중합 물질 (EPS)을 이용, 칼슘-알지네이트 비드를 지지체로 하여 2가 납 이온 생흡착을 위한 흡착제를 제조하였다. EPS가 들어간 알지네이트 비드의 경우, 416.67 mg/g의 납 이온에 대한 흡착 성능을 보여주었으며, 순수한 알지네이트 비드의 흡착 성능보다 약 3.5배 정도 뛰어난 성능을 나타내었다.

위의 언급된 연구들과 같이 금속 이온에 대해 높은 제거율을 가지고 있으나 공정이 어렵거나 흡착 후 회수가 어려운 물질들을 알지네이트를 이용하여 담지함으로써 효율적인 흡착과 회수가 가능한 흡착제를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 흡착제 제조에 있어서 염화칼슘 수용액을 이용하여 알지네이트 비드를 제조하였다. 한편, 산 침전법을 이용하여 알긴산 비드를 제조하고 이를 6가 크롬 이온을 비롯하여 금속 이온 제거에 활용한 사례는 확인할 수 없었다.

제 3장 재료 및 방법

3.1. 재료

리그닌은 밀집에서 추출된 리그닌으로 GreenValue Enterprises LLC (USA)에서 구입하여 사용하였다. 알긴산나트륨 (sodium alginate)과 수산화나트륨(NaOH)은 각각 JUNSEI (Japan)와 YAKURI (Japan)에서 구입하였다. 글루타알데히드 (glutaraldehyde, 25%), 티오요소 (Thiourea), 1,5-다이페닐카바자이드 (1,5-diphenylcarbazide)와 같은 시약류 및 염산 (HCl, 35~37%), 황산 (H_2SO_4 , 95~98%)은 Sigma-Aldrich (USA)에서 구입하였다. 6가 크롬 이온을 비롯한 금속 이온 표준 용액을 제조하기 위해 사용된 중크롬산칼륨 (potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$), 염화구리(II) (copper(II) chloride, $CuCl_2$), 염화아연 (zinc chloride, $ZnCl_2$), 염화니켈(II) (nickel chloride, $NiCl_2$)은 모두 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

3.2. 방법

3.2.1. 리그닌/알지네이트 용액 및 리그닌/알긴산 비드의 제조

리그닌/알지네이트 용액의 제조에 앞서 알긴산나트륨의 농도를 설정하기 위해 0.1M 수산화나트륨 수용액에 다양한 농도 (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3% (w/v))의 알긴산나트륨을 1시간 동안 녹인 후, 주사기 (주사 바늘 치수: 26G (내경 0.408 mm))에 담아 주사기 펌프 (KD Scientific, USA)를 이용하여 10% 에탄올/1M 염산 수용액에 떨어뜨려 응고시킴으로써 알긴산 비드를 제조하였다. 제조된 알긴산 비드는 디지털 카메라 (iphone 6s,

apple, US)를 이용하여 비드의 상면과 측면을 촬영하였다.

리그닌/알지네이트 용액은 0.1M 수산화나트륨 수용액에 2%(w/v)의 농도로 알긴산나트륨을 1시간 동안 녹인 후, 다양한 농도 (0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5%(w/v))의 리그닌을 첨가하여 1시간 동안 용해시켜 제조하였다. 제조된 용액은 주사기에 담아 주사기 펌프를 이용하여 10% 에탄올/1M 염산 수용액에 떨어뜨려 응고시킴으로써 리그닌/알긴산 비드를 제조하였다. 또한 비드의 금속 이온 흡착에 있어서 안정성을 확보하기 위하여 응고욕에 글루타알데히드를 첨가하여 2%(w/v)의 농도로 맞춘 후 상온에서 오버나이트로 반응시켰다. 가교 처리된 리그닌/알긴산 비드는 1M 염산 수용액을 이용하여 남아있는 글루타알데히드를 제거한 후, 1M 염산 수용액에 보관하였다. 리그닌/알지네이트 용액 또는 리그닌/알긴산 비드에 대한 샘플 명명은 리그닌과 알긴산나트륨을 나타내는 L과 A 뒤에 각각의 농도 값을 표시하여 나타내었다 (Table 2). 제조된 리그닌/알긴산 비드는 디지털 카메라를 이용하여 촬영하였다.

Table 2. Sample ID of prepared lignin/alginate acid(LA) beads (or lignin/alginate solution)

Sample	Lignin concentration (% (w/v))	Sodium alginate concentration (% (w/v))
L0A2	0	2
L0.5A2	0.5	2
L1SA2	1	2
L1.5A2	1.5	2
L2A2	2	2
L2.5A2	2.5	2
L3A2	3	2
L4A2	4	2
L5A2	5	2

3.2.2. 리그닌/알지네이트 용액의 유변학적 특성 분석

리그닌의 농도에 따른 리그닌/알지네이트 용액의 유변학적 특성을 확인하기 위하여 회전형 레오미터 (rotational rheometer, MARS III, Hakke, Germany)를 이용하여 용액의 전단 점도를 측정하였다. 평행 판상 구조를 이용하여, 전단 속도 $1\sim1000\text{ s}^{-1}$ 의 범위에서 측정하였다. 점도 측정은 25°C 에서 수행되었다. 0.1M 수산화나트륨 수용액에 다양한 농도를 가진 리그닌 용액과 0.1M 수산화나트륨 수용액에 2%(w/v)의 알긴산나트륨과 함께 다양한 농도의 리그닌을 녹인 용액의 전단 점도를 측정하였다.

3.2.3. 리그닌/알긴산 비드의 특성 분석

3.2.3.1 형태학적 특성 분석

리그닌/알긴산 비드 형성 시 공극의 유무를 확인함과 동시에 리그닌의 함량에 따른 형태학적인 변화를 확인하기 위하여 전계 방출형 전자현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM, SIGMA, UK)를 이용하여 동결 건조된 리그닌/알긴산 비드의 단면적을 관찰하였다.

3.2.3.2. 리그닌 손실량 및 담지 효율 측정

응고욕에 대한 손실량의 영향을 비교하기 위해 0.1M 염화칼슘 (CaCl_2) 수용액과 10% 에탄올/1M 염산 수용액을 사용하여 비드를 제조하고 리그닌의 손실량을 비교하였다. 또한 비드 제조에 있어서 최적 조건을 찾기 위해 리그닌의 함량에 따른 비드 제조 과정에서의 리그닌 손실량 및 담지 효율을 측정하였다. 리그닌 손실량을 측정하기 위해 1 mL의 방사 원액을 20 mL 응고욕 (10% 에탄올/1M 염산 수용액 또는 0.1M 염화칼슘)에 떨

어뜨려 비드를 제조한 뒤, 24시간 후에 제조된 비드를 제거하고, UV-Vis 분광 광도계 (UV-Vis spectrometer) (Optizen UV2120, Mecasys, Korea)를 사용하여 280 nm 파장에서 응고육 용액의 흡광도를 측정하였다. 리그닌의 농도 및 손실량은 특정 농도의 리그닌 용액을 사용하여 검량선을 구하고, 이를 이용해 도출되었다. 또한 비드 제조에 사용된 리그닌 대비 비드에 담지된 리그닌의 양을 구함으로써 담지 효율 (Loading efficiency)을 계산해낼 수 있었다. 담지 효율은 다음 식 (1)을 이용하였다.

$$\text{Loading efficiency (\%)} = \frac{C_d \times V_d - C_c \times V_c}{C_d \times V_d} \times 100 \quad (1)$$

위의 식 (1)에서 C_d (g/mL)과 C_c (mg/L)은 각각 방사 원액의 리그닌 농도와 비드 제조 후의 응고육에 남아 있는 리그닌 농도를 의미한다. V_d (L)와 V_c 는 각각 방사 원액의 부피와 응고육의 부피를 나타낸다.

3.2.3.3. 역학적 특성 분석

리그닌의 농도에 따른 제조된 리그닌/알긴산 비드의 역학적 특성을 확인하기 위하여 만능 재료 시험기 (material testing machine, Lloyd Instruments, Ltd., Chichester, UK)를 사용하여 압축 강도 시험을 수행하였다. 압축 강도 시험은 10 N 로드셀을 이용하여 측정하였으며, 0.01 N이 가해지는 시점까지 0.5 mm/min의 속도로 압축하였다. 0.01 N이 가해지는 시점부터는 5 mm/min의 속도로 압축하였으며, 비드의 70% 압축 변형률에 도달할 때까지 압축 강도 시험을 진행하여 압축 강도 곡선을 얻었으며 60% 변형률에서의 가해지는 하중을 측정하였다.

3.2.3.4. 화학적 구조 특성 분석

리그닌/알긴산 비드의 형성에 있어 리그닌과 알지네이트 간의 상호 작용을 알아보기 위하여 푸리에 변환 적외분광법 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, Nicolet iS5, Thermo scientific Inc., USA)을 이용하여 리그닌, 알긴산 비드, 리그닌/알긴산 비드를 분석하였다. 리그닌/알긴산 비드의 경우, 리그닌 함량을 달리하여 (0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 % (w/v)) 제조하였으며, 건조 후 파우더 형태로 분쇄하여 사용하였다. 모든 샘플은 1%의 농도로 하여 브롬화 칼륨 (Potassium bromide, KBr) 펠렛을 만들어 측정하였다. FTIR 스펙트럼은 2cm^{-1} 의 해상도로 하여 32번의 스캔을 통해 얻었다.

3.2.3.5. 영점 전하 측정

금속 이온의 흡착에 있어서 흡착제의 표면 전하는 주요한 요인으로 작용할 수 있다. 따라서, 금속 이온 제거를 위한 흡착제의 특성 분석에 대하여 흡착제의 영점 전하 분석은 매우 중요하다. 리그닌, 알긴산나트륨, 알긴산 비드, 리그닌/알긴산 비드에 대하여 영점 전하를 측정하였으며, 알긴산 또는 리그닌/알긴산 비드의 경우, 충분히 수세하여 남아있는 염을 제거한 후 동결 건조하여 사용하였다. 영점 전하에 사용된 용액은 증류수에 0.1M 염산 수용액과 0.1M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 pH를 조절하였다. 샘플과 용액의 욱비는 0.025 g:10 mL로 하여 실험을 진행하였으며, 25°C의 온도에서 24시간 동안 교반한 후, 용액의 pH를 측정하여 실험 전 용액의 pH와 비교하였다.

3.2.4. 리그닌/알긴산 비드의 금속 이온 흡착 성능 및 특성 분석

3.2.4.1. 금속 이온 표준 용액 제조

6가 크롬 이온에 대한 리그닌/알긴산 비드의 흡착 성능을 분석하기 위해 중크롬산칼륨을 증류수에 녹여 표준 용액 (1000 mg/L)을 제조하였으며, 실험에 따라 필요한 농도에 맞게 희석하여 사용하였다. 또한 6가 크롬 이온 흡착에 있어 pH의 영향을 확인하기 위하여 1M 염산 수용액과 1M 수산화나트륨 수용액을 사용하여 6가 크롬 이온 용액의 pH (1~6)를 조성하였다.

또한, 산업 공정으로부터 발생하는 폐액과 유사한 환경에서 리그닌/알긴산 비드의 선택적 흡착의 여부를 확인하기 위해 폐액에 함유되어 있는 주요 금속인 6가 크롬 이온, 구리 이온, 아연 이온, 니켈 이온으로 구성된 금속 이온 표준 용액을 제조하였다 [61-63]. 중크롬산칼륨 ($K_2Cr_2O_7$), 염화구리(II) ($CuCl_2$), 염화아연 ($ZnCl_2$), 염화니켈(II) ($NiCl_2$)을 사용하여 금속 표준 용액을 제조하였으며, 각 이온들의 농도가 100 mg/L가 되도록 제조하였고, 1M 염산 수용액과 1M 수산화나트륨 수용액을 사용하여 pH 2로 맞추었다.

3.2.4.2. 금속 이온 흡착 성능 측정

리그닌/알긴산 비드에 대한 각 금속 이온의 흡착 성능 (adsorption capacity, q_e)은 식 (2)을 이용하여 계산하였다.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} \times V \quad (2)$$

식 (2)에서 C_0 (mg/L)와 C_e (mg/L)는 각각 초기 금속 이온 농도와 평

형 상태의 금속 이온 농도를 의미하며, M (g)은 흡착 실험에 사용된 리그닌/알긴산 비드의 질량, V (L)는 금속 이온 용액의 부피를 의미한다.

6가 크롬 이온에 대한 흡착 성능 측정의 경우, 6가 크롬 이온의 농도를 1,5-다이페닐카바자이드 (1,5-diphenylcarbazide)를 이용한 발색법을 통해 구하였으며, 6가 크롬 이온과 1,5-다이페닐카바자이드를 산성 조건에서 반응시켜 발색시킨 후에 UV-Vis 분광광도계를 이용해 540nm의 파장 영역에서 흡광도를 측정하였다. 다른 금속 이온의 경우, 유도 결합 플라즈마 방출 분광기 (inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES, Thermo Scientific, USA)를 이용하여 농도를 측정함으로써 흡착 성능을 구하였다.

모든 흡착 실험은 배치 형태로 진행하였으며, 진탕 배양기 (shaking incubator, LabTech, Korea)를 이용하여 100 rpm의 속도로 25°C의 온도에서 흡착 실험을 진행하였다.

3.2.4.3. 리그닌/알긴산 비드의 표면 특성 분석

6가 크롬 이온에 대한 흡착 실험 전, 후 리그닌/알긴산 비드의 흡착 여부를 확인하기 위해 FE-SEM의 에너지 분산형 분광 분석법 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)을 이용하여 비드 표면에 존재하는 원소의 종류와 함량을 측정하였다. 또한, XPS 표면분석장치 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, SIGMA PROBE, UK)를 이용하여 흡착 전 후의 비드 표면에 존재하는 탄소, 산소 등의 작용기의 차이 및 흡착된 크롬 이온의 형태를 분석하였다.

3.2.4.4. 6가 크롬 이온 탈착 및 재흡착 실험

제조된 리그닌/알긴산 비드의 재사용 가능성 여부를 확인하기 위하여 6가 크롬 이온에 대한 탈착 및 재흡착 실험을 진행하였다. 크롬 이온의 탈착을 위해 증류수, 염산 수용액, 티오요소, 에틸렌디아민사아세트산 (ethylenediamine tetraacetic acid, EDTA), 염화나트륨을 사용하였다. 수용액의 농도는 EDTA의 경우 0.1M로 하였고 나머지 용액은 모두 1M로 맞추었다. 리그닌/알긴산 비드를 pH 2, 100 mg/L의 6가 크롬 이온 용액에 넣어 24시간 동안 흡착 실험을 진행하였다. 흡착 실험이 끝난 후에는 리그닌/알긴산 비드를 증류수에 충분히 수세하고 6가 크롬 이온 용액과 같은 양의 탈착 용액에 넣어 12시간 동안 크롬 이온 탈착을 진행하였다. 탈착 후에는 비드를 다시 충분히 수세한 후, 같은 조건의 6가 크롬 이온 용액을 사용하여 24시간 동안 흡착 실험을 진행하였다. 초기 흡착 실험과 재흡착 실험에 대하여 각각의 흡착 효율 (Adsorption efficiency)을 측정하여 재생 효율 (Regeneration efficiency)를 구하였다. 흡착 효율과 재흡착 효율은 각각 식 (3)과 식 (4)을 이용하였다.

$$\text{Adsorption efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \% \quad (3)$$

$$\text{Regeneration efficiency (\%)} = \frac{Q_n}{Q_1} \times 100 \% \quad (4)$$

식 (3)에서 C_0 (mg/L)와 C_e (mg/L)는 각각 6가 크롬 이온 용액의 초기 농도와 흡착 실험 후 평형 상태의 6가 크롬 이온 용액의 농도를 말하며, 식 (4)에서 Q_1 (%)와 Q_n (%)은 각각 첫번째 재흡착 실험에서의 흡착 효율과 n번째 재흡착 실험에서의 흡착 효율을 말한다. 재흡착 실험에 사용할 탈착제를 선정하기 위해 각 탈착제에 대해 재생 효율을 측정하여 비교하였다.

리그닌/알긴산 비드의 6가 크롬 이온의 재흡착 실험은 재흡착 실험에서 가장 높은 흡착 효율을 가진 1M 티오요소를 사용하여 진행하였다. 100 mg/L, pH 2 조건의 6가 크롬 이온 용액을 사용하였으며, 24시간동안 흡착을 진행한 후, 증류수로 수세하여 12시간동안 탈착하고 다시 흡착 실험을 진행하는 방식으로 하여 총 5번의 재흡착 실험을 거쳐 흡착 효율을 측정하여 재생 효율을 구하였다.

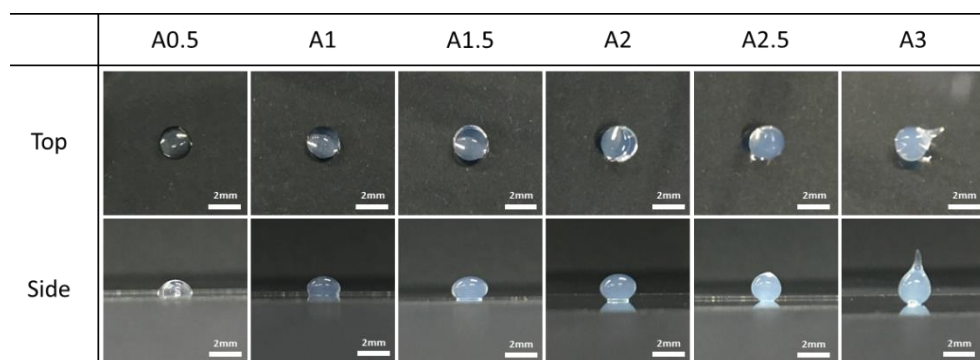
제 4장 결과 및 고찰

4.1. 리그닌/알지네이트 용액 및 리그닌/알긴산 비드의 제조

본 연구에서는 기존의 염화칼슘 수용액을 이용한 알지네이트 비드 제조 방법과 달리 산성 조건에서 알지네이트를 응고시키는 방법으로 알긴산 비드를 제조하였다. Table 3은 알긴산나트륨의 농도를 달리하여 제조한 알긴산 비드의 상면과 측면을 촬영한 것으로 알긴산나트륨의 농도가 증가함에 따라 생성되는 비드의 모양이 구형으로 가까워지는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 알긴산나트륨의 농도가 2.5%(w/v) 이상일 때, 점도의 증가로 인해 비드에서 꼬리가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 리그닌/알지네이트 용액 및 비드의 제조에 있어 추가된 리그닌에 따른 용액의 점도 증가를 고려하여 알긴산나트륨의 농도를 2%(w/v)로 설정하였다.

Figure 3은 리그닌의 농도를 달리하여 제조한 리그닌/알긴산 비드를 촬영한 사진으로 리그닌의 농도가 증가함에 따라 제조된 비드의 색상이 진해지는 것을 관찰할 수 있었다.

Table 3. Photographs of alginic acid beads prepared with different sodium alginate concentration (AX: X is the concentration of sodium alginate in %(w/v), scale bar: 2mm)



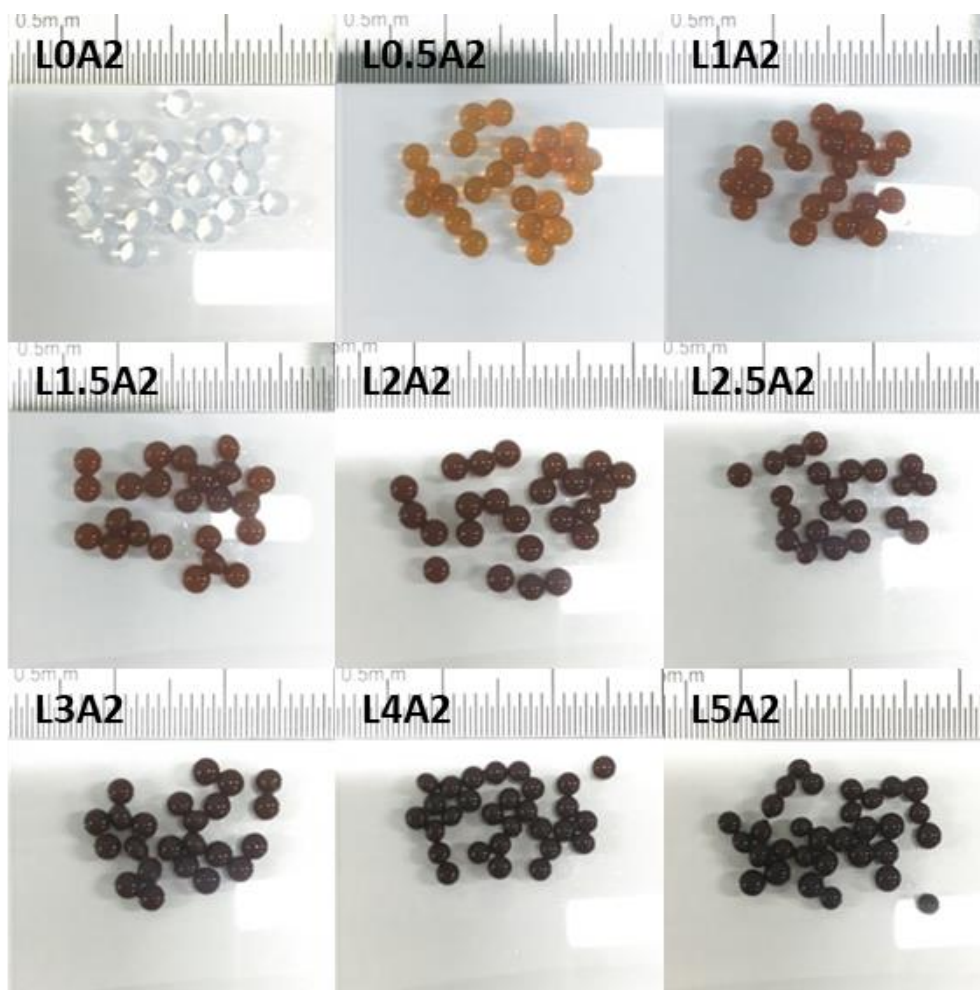


Figure 3. Photographs of lignin/alginate (LA) beads prepared with different lignin concentration.

4.2. 리그닌/알지네이트 용액의 유변학적 특성

알긴산나트륨이 포함하지 않는 리그닌 용액의 경우, 리그닌의 농도가 점성에 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었다 (Figure 4(a)). 이는 리그닌의 분자량이 수천으로 매우 낮을 뿐만 아니라 사슬 구조의 형태로 존재하지 않기 때문이다 [64]. Figure 4(b)는 리그닌/알지네이트 용액의 리그닌 함량에 따른 용액의 전단 점성을 나타낸 그래프로 리그닌의 함량이 증가할수록 전단 점성이 증가하는 경향을 보였다. 또한 2.5%(w/v)까지 리그닌 함량이 증가할수록 전단 점성이 증가하지만, 그 이상의 농도에서는 점성의 크기가 비슷하거나 감소하는 결과를 나타내었다. 일반적으로 상용성을 갖는 두 가지의 고분자를 혼합하는 경우, 두 고분자 간의 얽힘과 같은 물리적인 결합에 의해서도 점성의 증가가 예측 가능하다. 그러나 비사슬형의 저분자를 가진 리그닌이 알지네이트와 함께 존재할 경우, 두 분자 사이에 얽힘과 같은 물리적인 결합이 작용하기에는 어려울 것으로 생각되었다. 따라서 리그닌의 함량 증가에 따른 전단 점성의 증가는 리그닌과 알지네이트에 존재하는 히드록시기 또는 카르복실기와 같은 극성 작용기에 의해 두 분자 간의 수소 결합과 같은 상호 작용이 발생하여 생기는 것으로 볼 수 있다. 또한 2.5%(w/v) 이상의 리그닌이 포함된 경우 전단 점성이 더 이상 증가하지 않는 것은 이미 리그닌과 알지네이트 간의 상호작용이 포화에 이르렀기 때문으로 생각된다. 이러한 결과는 S. Pradyawong et al. [65]가 수행한 리그닌에 의한 콩 단백질의 점착성 향상에 대한 연구에서도 비슷한 결과를 나타내었다. 이 연구에서는 콩 단백질에 대하여 20%의 리그닌 함량을 가질 때 가장 큰 점성을 가졌고 그 이상에서는 오히려 떨어지는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 콩 단백질과 리그닌 간의 상호 작용이 존재하며, 과도하게 리그닌이 첨가되었을 때는 상호작용을 방해하기 때문이라고 설명하였다.

4.3. 리그닌/알긴산 비드의 특성

4.3.1. 형태학적 특성

Figure 5은 SEM 분석을 통해 동결 건조된 리그닌/알긴산 비드의 단면을 관찰한 것으로 리그닌의 함량이 증가함에 따라 공극의 크기가 줄어드는 것을 관찰할 수 있었으며, 리그닌의 함량이 3%(w/v) 이상에서는 더 이상의 뚜렷한 감소가 나타나지 않았다. 특히 리그닌의 함량이 3%(w/v) 이상일 때, 공극 구조 내에 미세 입자가 관찰되었다. 이는 앞선 유변학적 특성에서 2.5%(w/v) 이상의 농도에서 더 이상의 전단 점성의 증가가 나타나지 않은 것과 상관 관계가 있다고 생각된다. 즉, 리그닌의 함량이 일정 이상으로 증가하면 과량의 리그닌이 알지네이트와 상호작용을 못하고 분리되어 독립적으로 존재하기 때문에 더 이상의 전단 점성 증가가 이루어지지 않고 동시에 잉여의 리그닌이 공극 구조 사이에 남아 있는 것으로 보인다.

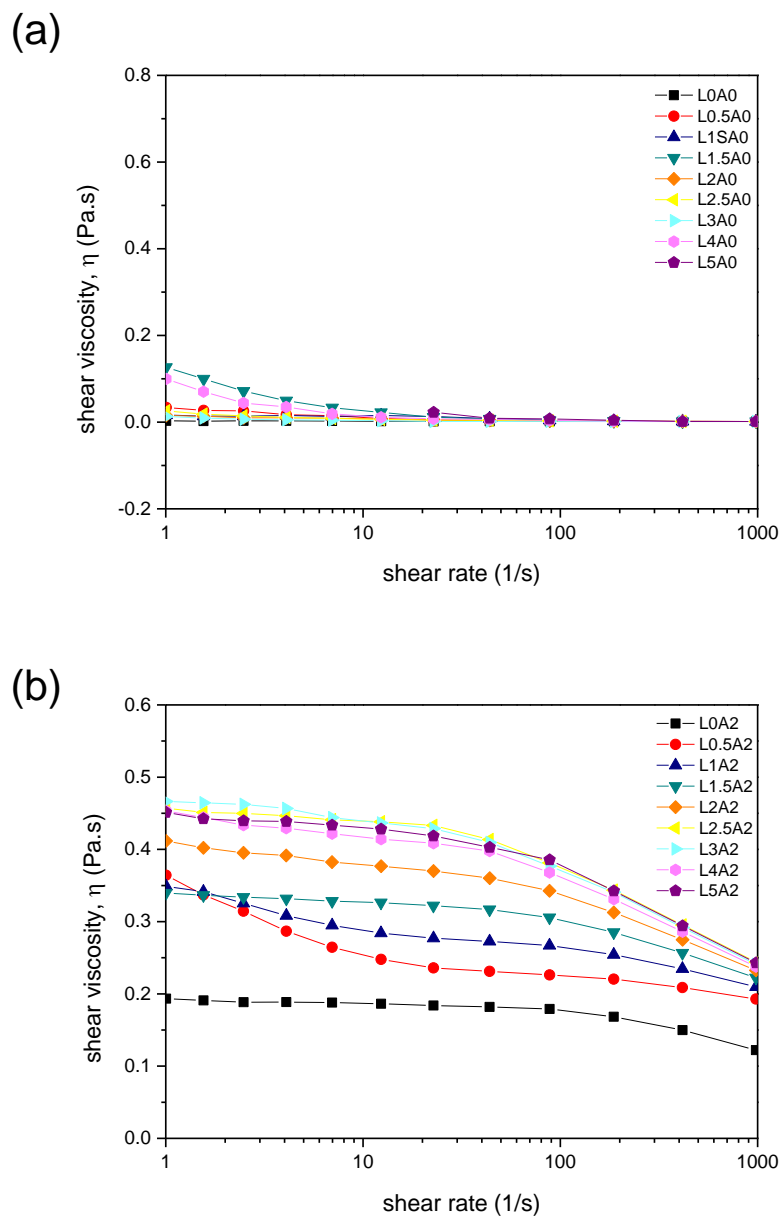


Figure 4. Shear viscosities of lignin/sodium alginate solutions with different lignin concentrations; alginate concentration: (a) 0% (w/v), (b) 2% (w/v).

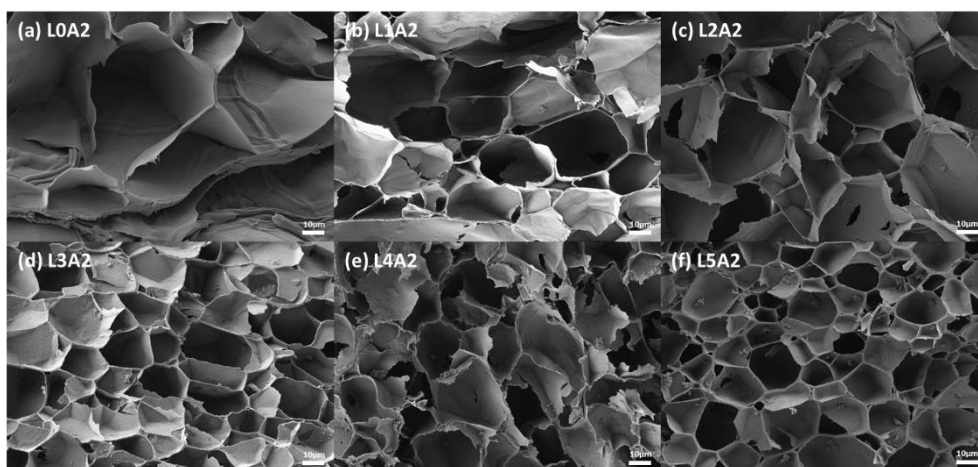


Figure 5. SEM of cross-section of LA beads with different initial lignin concentration; (a) L0A2, (b) L1A2, (c) L2A2, (d) L3A2, (e) L4A2, (f) L5A2 (scale bar: 10 μ m).

4.3.2. 리그닌의 손실량 및 담지 효율

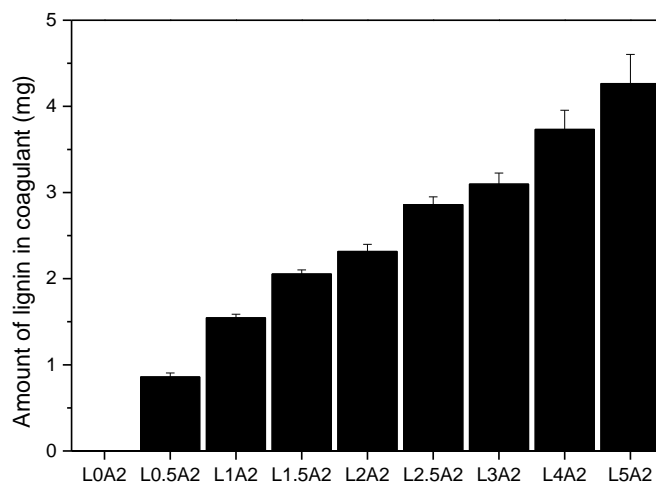
리그닌/알긴산 비드 제조 과정에서 리그닌의 손실량 및 담지 효율에 대한 리그닌 함량 또는 응고 용액의 영향을 살펴보기 위하여 방사 원액과 응고 용액의 비율을 1 mL:20 mL로 하여 비드를 제조하고, 24시간 동안 방치한 뒤, 응고육에 있는 리그닌의 양을 흡광도 측정을 통해 구하였다.

Figure 6(a)는 리그닌/알긴산 비드 제조 후 응고육에 남아 있는 리그닌의 양 (mg)을 나타낸 그래프이다. 리그닌의 함량이 증가할수록 응고육에 남아 있는 리그닌의 양이 증가하였다. 이는 알지네이트와 복합화하지 못한 과량의 리그닌이 용출되어 나오는 것이다. 하지만 Figure 6(b)와 같이 리그닌의 담지 효율 (%)로 나타내어 보았을 때, 리그닌의 함량이 증가할수록 담지 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 리그닌의 함량이 2%(w/v)와 2.5%(w/v)의 경우, 담지 효율이 각각 88.4%와 88.6%로 비슷한 담지 효율을 보여주었으며, 2.5%(w/v) 이상에는 더 이상 뚜렷한 담지 효율의 증가가 나타나지 않았다. 이는 앞선 리그닌/알긴산 비드의 단면 SEM 분석에서 확인할 수 있듯이 리그닌의 함량이 증가할수록 형성되는 공극 구조의 밀도는 증가하는 경향을 보이는데, 이러한 네트워크 밀도 증가가 리그닌을 효율적으로 담지하는 데 영향을 주는 것으로 생각된다. 또한 2.5%(w/v) 이상의 농도에서는 더 이상 공극 구조의 밀집도가 증가하지 않게 되며 리그닌을 담지하는데 한계가 있는 것으로 보인다.

본 연구에서는 기존의 염화칼슘을 이용한 이온 가교 대신 산성 조건에서의 침전법을 이용하여 비드를 제조하였으며, 이를 통해 제조 과정에서 리그닌의 유출량을 최소화하고자 하였다. 따라서 제조 방법의 차이에 의한 제조 과정에서 응고육에 빠져나오는 리그닌의 양을 비교하였으며, Figure 7에 나타내었다. 리그닌과 알긴산나트륨의 함량이 모두 2%(w/v)인 리그닌/알긴산 비드를 제조하여 비교한 결과, 1% 염화칼슘 수용액을 응고육으

로 사용할 경우, 응고욕 20 ml에 4.2 mg의 리그닌이 빠져 나왔으며, 10% 에탄올/1M 염산 수용액을 사용하였을 경우, 2.32 mg의 리그닌이 빠져 나왔다. 이를 통해 10% 에탄올/ 1M 염산 수용액을 사용함으로써 리그닌의 손실량을 반으로 감소시킬 수 있었다. 이러한 결과는 산성 조건의 응고욕을 사용함으로써 리그닌의 용해도를 감소시킨 것에 기인한다. 리그닌의 경우, 수산화나트륨 수용액과 같은 알칼리 용액에서는 용해도를 갖지만, 중성 또는 산성 조건은 낮은 용해도를 갖는다. 하지만 리그닌이 수산화나트륨 수용액에 용해되면 염의 구조를 가지게 되며, 이 경우 중성 상태의 용액에서도 용해도를 가지게 된다. 염의 구조를 가지는 리그닌은 산이 첨가되면 다시 수소로 치환이 되면서 리그닌의 용해도가 감소하게 된다 [66, 67]. 이러한 이유에서 염화칼슘 수용액을 응고욕을 할 경우 많은 리그닌이 빠져나오는 반면, 응고욕을 산성 조건인 10% 에탄올/1M 염산 수용액을 사용할 경우, 알칼리 용액에 용해된 리그닌의 용해도를 낮추면서 응고욕으로 빠져나오는 것을 최소화하게 된다.

(a)



(b)

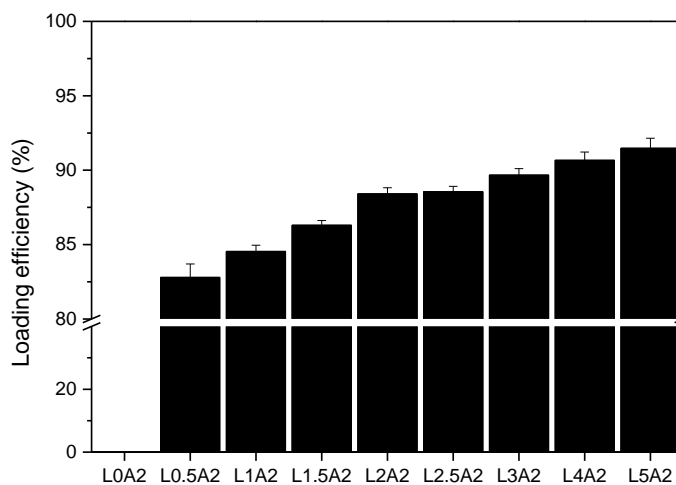


Figure 6. Amount of leaked lignin in coagulant (a) and loading efficiency of lignin (b) in LA beads with different initial lignin concentration (ratio of dope solution to coagulant: 1 mL:20 mL) (n=3, error bar: mean \pm SD).

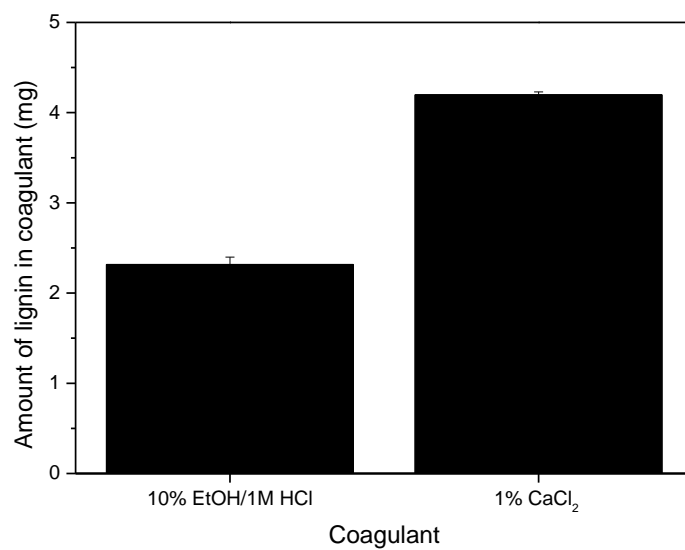


Figure 7. Amount of leaked lignin in coagulant during preparation of L2A2 beads with different type of coagulant (n=3, error bar: mean \pm SD).

4.3.3. 역학적 특성

Figure 8은 압축 강도 실험에서 리그닌/알긴산 비드가 60% 압축되었을 때의 가해지는 하중 (N)을 측정한 그래프로, 리그닌의 함량에 따라 나타난 것이다. 리그닌의 함량이 증가함에 따라 압축 하중이 증가하였으며, 이는 리그닌이 알지네이트와 복합화되어 상호 작용을 통해 보강제로서 역할을 하는 것으로 생각된다. 이와 같이 리그닌이 다른 물질과 복합화 하여 보강제로 사용되는 것은 다른 논문에서 또한 확인할 수 있었다 [68]. 2%(w/v)까지 리그닌의 함량이 증가할수록 압축 하중이 증가하였으나, 그 이후에서는 리그닌의 증가로 인한 기계적 강도의 향상이 일어나지 않는 거동을 보여주었다. 이러한 경향은 앞선 SEM 분석과 일치한다. 리그닌의 함량이 증가할수록 비드 내의 네트워크 구조가 조밀해졌으며 3%(w/v) 이상에서는 더 이상의 변화가 없는 것과 일치한다. 리그닌의 함량이 4%(w/v) 이상일 때, 하중이 증가하는 결과를 나타내었으나, 이는 리그닌의 첨가에 의한 보강 효과보다는 농도 증가로 인한 고형분 함량의 증가로 인해서 리그닌/알긴산 비드의 압착에 의한 하중이 가해지기 때문인 것으로 생각된다.

리그닌/알긴산 비드의 내화확성을 증가시키기 위하여 글루타알데히드 (glutaraldehyde, GA)로 가교 처리한 리그닌/알긴산 비드의 압축 강도를 측정하였다. 리그닌이 포함되어 있지 않은 알긴산 비드의 경우, 글루타알데히드로 가교 처리하였을 때 60% 변형률에서의 작용한 하중이 0.085 N에서 0.127 N으로 약 1.5배 증가하는 결과가 나타나 글루타알데히드로 알긴산 비드가 가교가 되었음을 확인할 수 있었다. 하지만 리그닌이 포함된 리그닌/알긴산 비드의 경우, 가교 처리에 의한 역학적 특성 강화의 효과를 확인할 수 없었다. 이러한 결과는 리그닌 첨가에 의한 보강 효과가 가교로 인한 영향보다 우세하게 작용하여 나타나는 것으로 판단되었다.

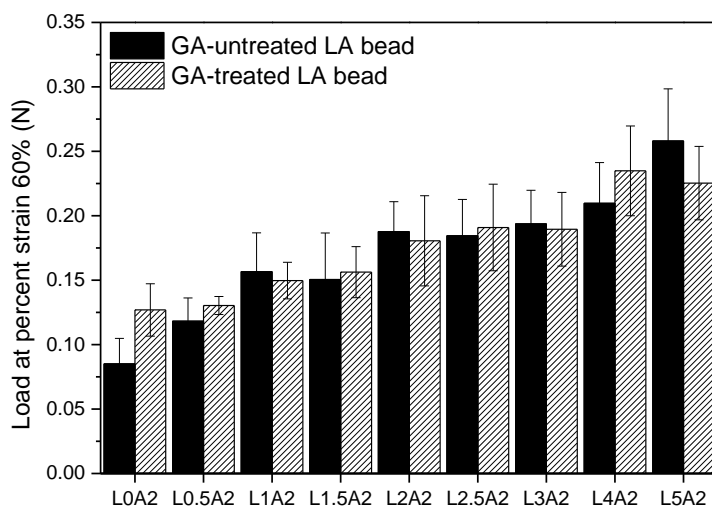


Figure 8. Load at 60% strain of native L2A2 beads and GA-treated L2A2 beads with different initial lignin concentration (n=3, error bar: mean \pm SD).

4.3.4. 화학적 구조 특성

Figure 6 는 리그닌, 알긴산 비드 (LOA2), 리그닌/알긴산 비드에 대하여 FTIR 분석을 통해 얻은 스펙트럼이다. 알긴산 비드의 경우, 3446 cm^{-1} 와 1740 cm^{-1} 의 파수에서 각각 히드록시기 ($-\text{OH}$)와 카르보닐기 ($-\text{COO}$)에 해당하는 피크가 나타났다. 또한 리그닌이 첨가됨에 따라 리그닌/알긴산 비드에서 히드록시기와 카르보닐기에 해당하는 피크가 낮은 파수 영역으로 이동함을 알 수 있었다. L3A2 비드의 경우, 3429 cm^{-1} ($-\text{OH}$)와 1734 cm^{-1} ($-\text{COO}$)의 파수에서 피크가 나타났다. 이러한 낮은 파수 영역으로의 피크 이동은 리그닌과 알지네이트 간의 수소 결합을 통한 상호 작용이 존재하고 있음을 짐작할 수 있게 한다. Lu et al. [69]은 리그닌과 폴리비닐알코올 (PVA)을 사용하여 섬유를 제조하였으며, 리그닌의 함량에 따른 제조된 섬유의 FTIR 분석을 진행하였다. 그 결과, 리그닌의 함량이 증가할수록 히드록시기에 해당하는 피크가 낮은 파수 영역으로 이동하는 것을 확인하였고 이를 통해 리그닌과 PVA 간의 수소 결합이 존재하고 있음을 추측해볼 수 있다고 설명하였다. 이러한 FTIR 분석 결과는 앞서 설명된 리그닌 함량에 따른 리그닌/알지네이트 용액의 전단 점성 변화 및 리그닌 알긴산 비드의 리그닌 담지 효율, 형태학적 구조, 역학적 특성의 변화를 리그닌과 알지네이트 간의 수소 결합과 같은 상호 작용에 의한 것으로 생각해볼 수 있게 한다.

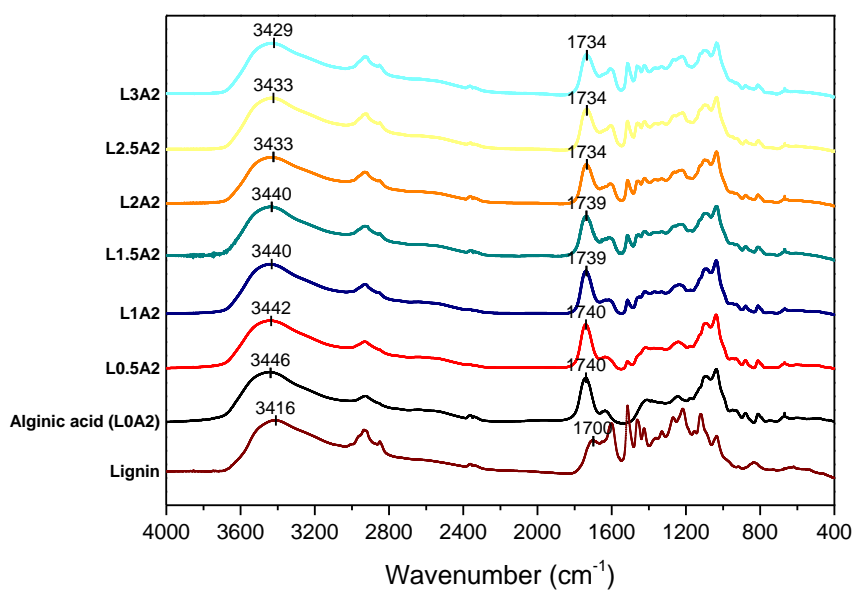


Figure 9. FTIR spectra of lignin, alginic acid (L0A2), and LA beads with different initial lignin concentration.

4.3.5. 리그닌 함량 당 6가 크롬 이온에 대한 흡착 성능

본 연구에서는 리그닌/알긴산 비드 제조에 대한 최적 조건을 설정하기 위하여 리그닌 함량에 따른 제조 과정에서의 리그닌 손실량과 역학적 물성의 비교와 더불어 리그닌 함량에 따른 6가 크롬 이온에 대한 흡착 성능을 분석하여 비교하였다 (Figure 10). 리그닌이 포함되지 않은 알긴산 비드의 경우 6가 크롬 이온에 대한 흡착 성능이 9.8 mg/g으로 나타났으며, 0.5%(w/v)의 리그닌이 첨가된 리그닌/알긴산 비드의 경우 64.8 mg/g으로 55 mg/g의 흡착 성능이 향상되었다. 리그닌의 함량이 증가할수록 흡착 성능이 증가하는 경향을 확인할 수 있었고, 리그닌의 함량이 2.5%(w/v) 이상일 때에는 리그닌 증가에 의한 흡착 성능 향상이 거의 없는 것으로 나타났다. 하지만 각각의 리그닌/알긴산 비드에서 리그닌의 함량이 다르므로 아래의 식 (5)을 이용하여 리그닌/알긴산 비드에 포함된 단위 리그닌 당 흡착 성능으로 표현하였다 (Figure 10).

$$\text{Adsorption capacity per used lignin} = \frac{q_e - q_A \times \frac{C_A}{C_L Q_L + C_A}}{\frac{C_L Q_L}{C_L Q_L + C_A}} \quad (5)$$

식 (5)에서 q_e (mg/g)와 q_A (mg/g)는 각각 평형 흡착 상태에서 리그닌/알긴산 비드의 흡착 성능과 리그닌이 없는 알긴산 비드의 흡착 성능을 나타낸다. C_L (g/mL), C_A (g/mL)는 각각 방사 원액에 대하여 리그닌과 알긴산나트륨의 농도를 의미한다. Q_L 은 앞선 실험에서 구한 리그닌 함량에 따른 제조 시의 리그닌 담지 효율을 나타낸다. 리그닌에 대한 흡착 성능으로 표시한 결과, 2%(w/v)의 리그닌 함량까지는 비슷한 흡착 성능을 나타냈으며 그 이상의 농도에서는 리그닌의 함량이 증가할수록 흡착 성능이 급격히 감소하는 결과가 나타났다.

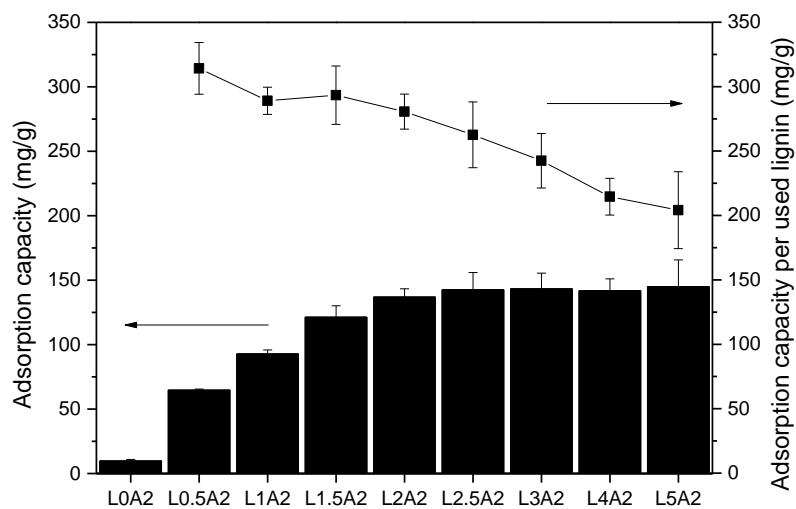


Figure 10. Cr(VI) adsorption capacity (column) and adsorption capacity per used lignin (line + symbol) of L2A2 beads with different initial lignin concentration (Cr(VI) ions concentration 100 mg/L, pH 2, temperature: 25°C, time: 24 h) (n=3, error bar: mean \pm SD).

이러한 결과는 동일 조건의 6가 크롬 이온 용액에서 리그닌의 정량 대비 흡착 성능 변화로도 살펴볼 수 있다. 리그닌의 함량이 증가할수록 흡착에 사용된 비드 내에 존재하는 리그닌의 함량이 증가하게 되며, 6가 크롬 이온에 대한 흡착 성능이 떨어지게 되는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Liang et al. [35] 또는 Tazrouti et al. [50]이 수행한 리그닌 기반 흡착제 정량에 대한 흡착 효율 또는 흡착 성능 실험에 대한 결과와 유사하게 나타났다. Tazrouti et al.은 이러한 결과가 과량의 흡착제 도입으로 인해 흡착 과정에서 흡착제의 일부분이 6가 크롬 이온을 흡착하지 못한 상태로 남아 있기 때문이라고 설명하였다.

앞서 언급한 리그닌 함량에 따른 비드 제조 시 리그닌 손실량, 역학적 물성, 6가 크롬 이온에 대한 흡착 성능을 비교하였을 때, 리그닌과 알긴산 나트륨의 함량이 각각 2% (w/v)으로 이루어진 방사 원액으로 리그닌/알긴산 비드를 제조하였을 때, 리그닌에 대한 담지 효율이 88.4%의 높은 효율을 가졌으며, 역학적 물성의 경우, 리그닌의 첨가에 따른 최대 보장 효과를 가질 수 있었다. 또한 6가 크롬 이온에 대한 흡착 성능을 비교했을 때에도 136.9 mg/g의 매우 높은 흡착 성능을 나타내 가장 효율적인 최적 제조 조건이라고 판단되었다. 추후 6가 크롬 이온 흡착 거동에 대한 분석에 있어서는 최적 조건으로 제조된 리그닌/알긴산 비드를 사용하여 실험을 진행하였다.

4.4. 리그닌/알긴산 비드의 6가 크롬 이온 흡착 특성

4.4.1. pH에 대한 영향

6가 크롬 이온은 산성 조건의 수용액 내에서 산화물의 형태로 음전하 특성을 가지며 존재하게 된다. 때문에 6가 크롬 이온의 흡착에 있어서 정전기적 인력에 의한 흡착은 중요한 기작으로 작용할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 흡착 기작의 특성을 살펴보기 위해 6가 크롬 이온 용액의 pH를 다양하게 조성하고 그에 대한 흡착 성능을 측정하는 실험을 진행하였다. Figure 11은 pH에 따른 흡착 성능을 나타낸 그래프로서, pH 1과 pH 2의 6가 크롬 이온 용액에서 각각 279.6 mg/g과 142.8 mg/g의 높은 흡착 성능을 보여준 반면, pH 3 이상의 조건에서는 흡착 성능이 급격히 감소하는 경향을 나타내어 pH에 의한 흡착 영향이 매우 큰 것을 확인하였다. Figure 12는 리그닌, 알긴산나트륨, 알긴산 비드, 리그닌/알긴산 비드의 영점 전하를 측정한 그래프이다. 일반적으로 영점 전하를 측정하는 경우, 대각선의 위쪽 영역은 양전하를 나타내며 아래쪽은 음전하를 나타낸다. 하지만 본 연구에서 사용한 고분자는 양전하를 가질 수 없다. 알긴산나트륨의 경우, 산성 조건에서 수소 이온을 받으면서 용액의 pH가 증가하여 대각선의 위쪽 영역에 평형 pH가 나타나는데 이는 나트륨 이온이 수소 이온과 치환되면서 수소 이온의 감소로 발생하는 것으로 알지네이트 자체가 양전하를 나타낸다고는 볼 수 없다. 리그닌은 pH 1.5와 pH 2 사이에서, 알긴산 비드와 리그닌/알긴산 비드는 pH 3과 4 사이에서 영점 전하가 존재하는 것으로 나타났다. 즉, pH 3 이상에서는 리그닌/알긴산 비드의 표면이 음전하의 특성을 가지는 것으로 생각할 수 있다. 한편, 6가 크롬 이온은 HCrO_4^- 와 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 의 음전하를 가지는 산화물로 존재하게 된다 [70]. 이러한 이유 때문에 pH 3 이상의 6가 크롬 이온 용액 내에서는 리그닌/알긴

산 비드와 6가 크롬 이온 산화물 간의 정전기적 반발력이 발생하여 흡착 성능이 떨어지는 것으로 생각할 수 있다. 반면 pH 3 이하의 6가 크롬 이온 용액 내에서는 리그닌/알긴산 비드의 표면이 전하를 가지지 않기 때문에 정전기적 반발력이 이루어지지 않게 되며 다른 흡착 기작을 통해 pH 3 이상의 흡착 조건보다 높은 흡착 성능을 보이는 것으로 판단된다.

다만, pH 1의 6가 크롬 이온 용액에서 흡착 실험을 한 경우, 흡착 실험 후에 용액의 색이 갈색으로 변하는 것을 확인할 수 있었다 (Figure 13). 이러한 현상은 리그닌/알긴산 비드에서 리그닌이 빠져나오는 것으로 생각 되었으며, 이 후의 흡착 거동을 살펴보는 실험에서는 6가 크롬 이온 용액을 pH 2로 맞추어 진행하였다.

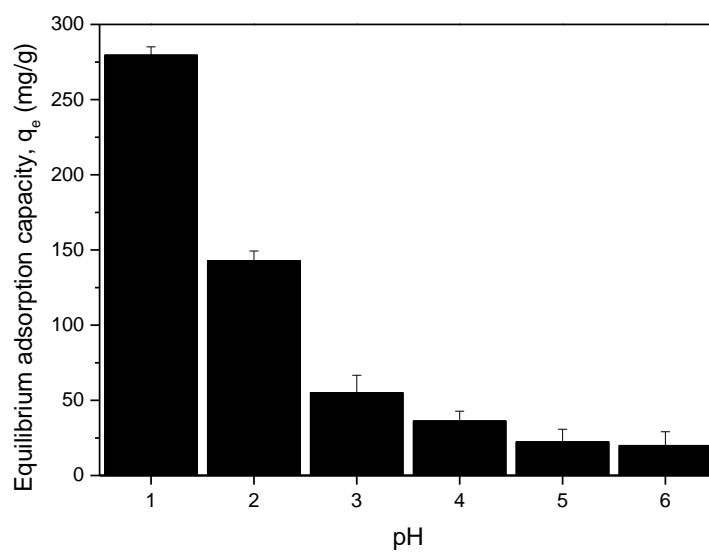


Figure 11. Effect of initial pH on the Cr(VI) adsorption capacity of L2A2 beads (Cr(VI) ions concentration: 100 mg/L, temperature: 25°C, time: 24 h) (n=3, error bar: mean \pm SD).

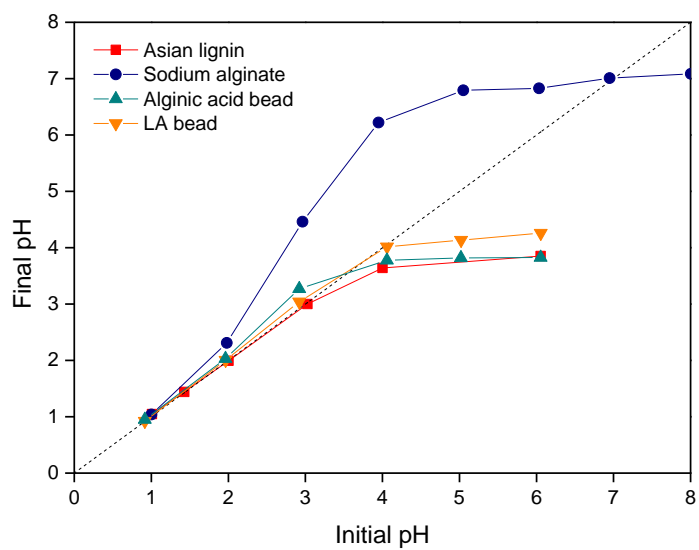


Figure 12. Point of zero charge of lignin (red square), sodium alginate (blue circle), alginate acid bead (green triangle), and L2A2 bead (orange inverted triangle) (temperature: 25°C, time: 24 h).

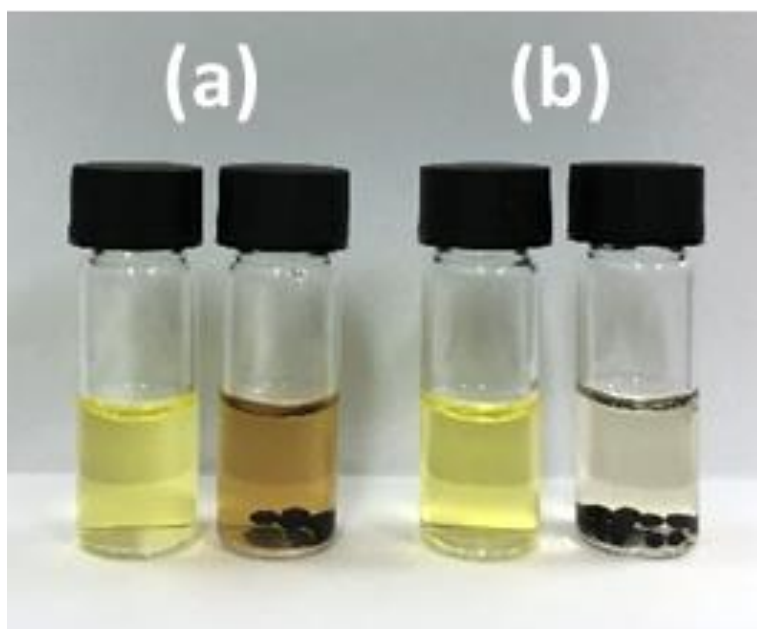


Figure 13. Photographs of batch experiment after Cr(VI) adsorption with L2A2 beads at initial pH 1 (a) and pH 2 (b).

4.4.2. 흡착 등온선 분석

리그닌/알긴산 비드의 6가 크롬 이온에 대한 흡착에 있어 흡착 등온선 분석을 수행하기 위해 50~500 mg/L의 다양한 농도에서 비드의 흡착 성능을 살펴보았다. 흡착 등온선 분석 실험에서는 6가 크롬 이온 용액을 pH 2로 맞추었으며, 25°C에서 흡착을 진행하였다. Figure 14은 6가 크롬 이온 용액의 초기 농도에 대한 리그닌/알긴산 비드의 평형 흡착 성능을 나타낸 그래프로, 6가 크롬 이온의 농도가 증가할수록 흡착 성능이 증가하는 경향을 보였으며, 실험에 사용된 농도 구간에서는 다른 흡착제들에서 일반적으로 나타나는 최대 흡착 성능이 나타나지 않았다 [13, 14, 20].

흡착 등온선 분석에서는 리그닌/알긴산 비드의 흡착 거동을 확인하기 위해 일반적으로 많이 사용되고 있는 수학적 모델인 Langmuir isotherm 모델과 Freundlich isotherm 모델을 적용하였다 [71].

Langmuir isotherm 모델은 금속 이온의 흡착에 있어서 흡착제 표면에 균일하게 금속 이온이 흡착이 되어 단일 층을 형성하게 되고, 흡착된 금속 이온 간의 상호 작용이 없어 단일 층이 포화된 후에 더 이상 흡착이 일어나지 않는 것을 가정하여 제시된 모델이다. 또한 이 모델은 흡착제 표면에 금속 이온 흡착에 대한 일정한 흡착 에너지가 존재하며, 표면에 결합된 금속 이온이 변하지 않는 것을 가정한다. Langmuir isotherm 모델에 대한 식은 다음의 식 (6)으로 나타낸다.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

위의 식을 선형화하면 다음 식 (7)로 표현할 수 있다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (7)$$

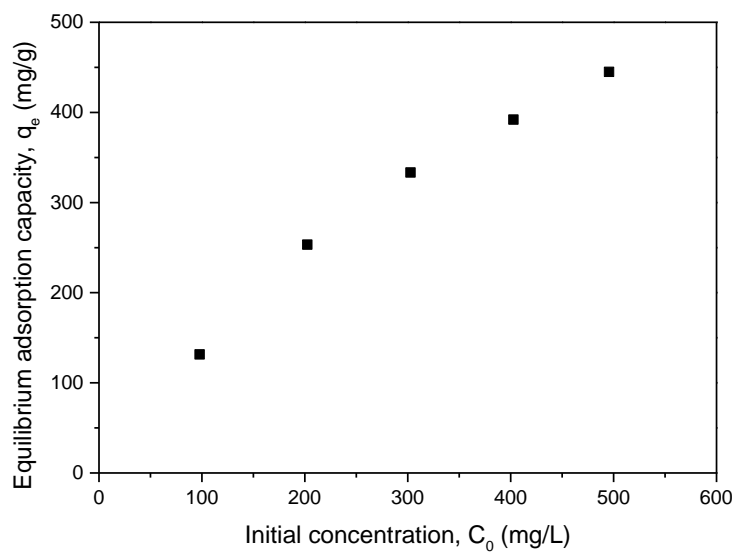


Figure 14. Effect of initial Cr(VI) ions concentration on the equilibrium Cr(VI) adsorption capacity of L2A2 beads (pH 2, temperature: 25°C, time: 24 h).

식 (7)에서 q_e (mg/g)와 C_e (mg/L)는 각각 평형 흡착 상태에서의 흡착 성능과 남아 있는 6가 크롬 이온 용액의 농도를 나타낸다. q_m (mg/g)은 흡착제에 대하여 흡착물이 단일 층을 형성할 수 있는 최대 용량을 의미하며, K_L (L/mg)은 흡착 자유 에너지와 연관된 Langmuir isotherm 모델 상수를 의미한다.

Freundlich isotherm 모델은 흡착제 표면에 이질적인 흡착 관여 작용기가 존재하며, 다수 층에서 흡착이 일어남을 가정한다. Freundlich isotherm 모델에 대한 식은 다음의 식 (8)로 나타낼 수 있다.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

위의 식을 선형화하면 다음과 같은 식 (9)로 표현할 수 있다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

식 (9)에서 q_e (mg/g)와 C_e (mg/L)는 각각 평형 흡착 상태에서의 흡착 성능과 남아 있는 6가 크롬 이온 용액의 농도를 나타낸다. K_F (mg/g)는 Freundlich isotherm 모델 상수를 나타낸다. $1/n$ 은 Freundlich 지수로 n 은 흡착 강도와 연관된 이질성을 나타내는 인자를 의미한다. n 값이 1과 10 사이의 범위에 있을 때, 금속 이온의 농도가 높을수록 흡착 성능이 높아지는 우호적인 흡착 거동이 나타난다.

Figure 15은 평형 흡착 상태의 남아 있는 6가 크롬 이온 농도에 대한 평형 흡착 성능을 나타낸 흡착 등온선 실험 결과와 이를 Langmuir isotherm 모델과 Freundlich isotherm 모델 식에 대입함으로써 나타낼 수 있는 흡착 등온선이다. 각 모델 식에서의 상수는 흡착 등온선 실험 결과 값을 식 (7)과 식 (9)에 대입하여 선형의 그래프를 얻은 후, 그래프의 식으로부터 도출해 낼 수 있었다 (Figure 16, Table 4).

두 흡착 등온선 모델과 흡착 실험 결과를 비교하였을 때, Langmuir isotherm 모델과 Freundlich isotherm 모델에 대한 상관계수 (R^2)이 각각 0.9331과 0.9982로 Freundlich isotherm 모델에 더 일치하는 결과를 보였다. 이러한 결과는 리그닌이 6가 크롬 이온에 대하여 흡착이 단일 기작에 의하여 일어나지 않는 것을 보여준다. 기존 문헌에 의하면 리그닌의 경우 히드록시기, 메톡시기, 카르보닐기, 알데히드기와 같은 산소 원자를 포함하는 다양한 작용기들이 6가 크롬 이온과의 결합 또는 6가 크롬 이온에서 3가 크롬 이온으로의 환원 과정에 관여하는, 이질적인 흡착 기작이 존재하는 것으로 알려져 있다 [13, 31]. 또한 리그닌/알긴산 비드의 네트워크 구조 안에 6가 크롬 이온이 흡수된 채로 존재할 수 있기 때문에 Freundlich isotherm 모델에 조금 더 일치하는 결과가 나온 것으로 생각해볼 수 있었다.

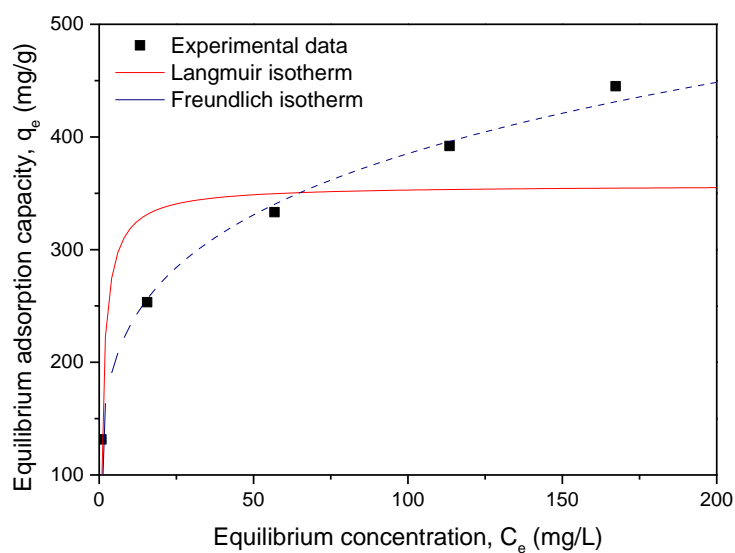


Figure 15. Isotherm curve of Cr(VI) adsorption onto L2A2 beads and adjustment of Langmuir isotherm model (red line) and Freundlich isotherm model (blue dotted line) to the experimental data (pH 2, temperature: 25°C, time: 24 h).

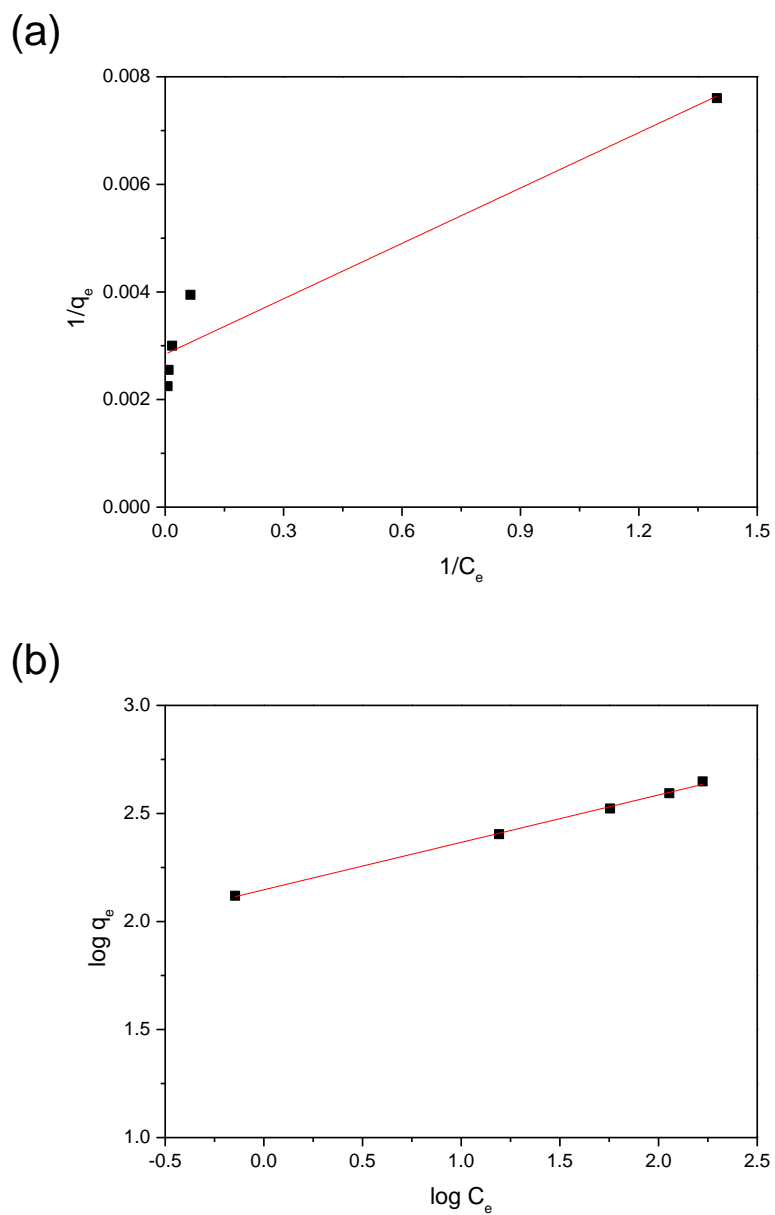


Figure 16. Adsorption isotherm; fitting results by Langmuir isotherm model (a) and Freundlich isotherm model (b) of Cr(VI) adsorption onto L2A2 beads.

Table 4. Isotherm parameters of Cr(VI) adsorption onto L2A2 beads

Isotherm model	Parameter	Cr(VI)
Langmuir isotherm	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	357.143
	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0.824
	R^2	0.9331
Freundlich isotherm	K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	140.249
	n	3.432
	R^2	0.9982

4.4.3. 흡착 동역학 분석

흡착 동역학 분석은 시간에 따른 흡착제의 흡착 성능을 측정하는 방법으로, 흡착 성능에 대한 예측과 함께 파일럿 규모 이상의 금속 이온 흡착에 있어서도 매우 중요한 분석이다. 본 연구에서는 리그닌/알긴산 비드를 이용하여 24시간 동안 6가 크롬 이온 흡착 실험을 진행하였고, 특정 시간에서의 흡착 성능을 분석하였다. 실험에 사용된 6가 크롬 이온 용액의 초기 농도는 100 mg/L, pH 2, 온도는 25°C로 하여 진행하였다.

흡착 동역학 분석에서는 수학적 모델인 동역학 모델을 적용함으로써 흡착제의 흡착 시간에 따른 흡착 성능을 예측하고, 그 특성을 분석할 수 있다 [3]. 흡착 동역학 모델로는 pseudo-first-order 모델과 pseudo-second-order 모델이 많이 사용되고 있으며, 본 연구에서도 이 두 모델을 적용하여 6가 크롬 이온에 대한 흡착 기작 및 거동을 확인하였다 [3, 72]. Pseudo-first-order 모델에 대한 식은 다음과 같이 식 (10)으로 표현된다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (10)$$

위의 식에서 q_e (mg/g)와 q_t (mg/g)는 각각 평형 흡착 상태에서의 흡착 성능과 t (min) 후의 흡착 성능을 나타내며, k_1 (min^{-1})은 pseudo-first-order 모델의 속도 상수를 의미한다.

Pseudo-second-order 모델에 대한 식은 다음의 식 (11)으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

위의 식에서 q_e (mg/g)와 q_t (mg/g)는 각각 평형 흡착 상태에서의 흡착 성능과 t (min) 후의 흡착 성능을 나타내며, k_2 (g/mg min)은 pseudo-

second-order 모델의 속도 상수를 의미한다.

Figure 17은 시간에 따른 리그닌/알긴산 비드의 6가 크롬 이온에 대한 흡착 성능 실험 결과와 이를 pseudo-first-order 모델과 pseudo-second-order 모델에 대입하여 구한 흡착 동역학 모델 곡선을 나타내었다. 6가 크롬 이온에 대한 흡착 시간이 증가함에 따라 흡착 성능 또한 증가하였으며, 24시간에는 평형 흡착 상태에 도달함과 함께 146.4 mg/g의 흡착 성능을 나타냈다. 초기 시간 동안에는 높은 속도로 흡착 성능이 증가하는 거동이 나타났고, 흡착 실험 5시간 후의 흡착 성능이 123.3 mg/g으로 평형 흡착 성능의 약 84%까지 도달하였다. 이러한 흡착 거동 특성은 6가 크롬 이온 용액의 농도 감소에 의한 효과와 함께 리그닌/알긴산 비드의 크롬 이온을 흡착할 수 있는 작용기의 감소에 의한 것으로 설명된다.

리그닌/알긴산 비드의 6가 크롬 이온 흡착에 대한 동역학 분석을 위해 Figure 18와 같이 두 모델의 수식을 이용하여 선형의 그래프를 얻을 수 있었으며, 그래프의 수식을 통해 구한 상수와 상관계수 (R^2)를 구할 수 있었다 (Table 5). pseudo-second-order 모델 식 (11)에서 $k_2q_e^2$ (mg/g min)은 금속 이온에 대한 초기 흡착 속도를 의미하는데, Table 5에 표기된 상수를 이용하여 구해본 결과, 6가 크롬 이온에 대해 리그닌/알긴산 비드가 2.61 mg/g min의 초기 흡착 속도를 가지는 것을 알 수 있었다. 두 모델에 대한 R^2 을 비교하였을 때, pseudo-first-order 모델과 pseudo-second-order 모델의 R^2 값이 각각 0.8838와 0.9989로 pseudo-second-order 모델에 조금 더 일치하는 것을 알 수 있었다. 또한 두 모델에서 구해지는 평형 흡착 성능 (q_m)과 흡착 실험 24시간 뒤의 얻어진 흡착 성능을 비교하였을 때에도 pseudo-second-order 모델에 더 적합함을 알 수 있었다. 일반적으로 흡착 동역학 분석에서 위의 두 수학적 모델을 적용하여 적합성을 비교하였을 때, pseudo-first-order 모델에 적합

할수록 물리적인 흡착이 우세하게 작용하고, pseudo-second-order 모델에 적합할 경우, 화학적인 흡착이 우세하게 작용한다고 알려져 있다 [12]. 따라서 리그닌/알긴산 비드의 경우, 화학적인 흡착이 보다 우세하게 작용하면서 6가 크롬 이온이 제거가 되는 것으로 생각해 볼 수 있다.

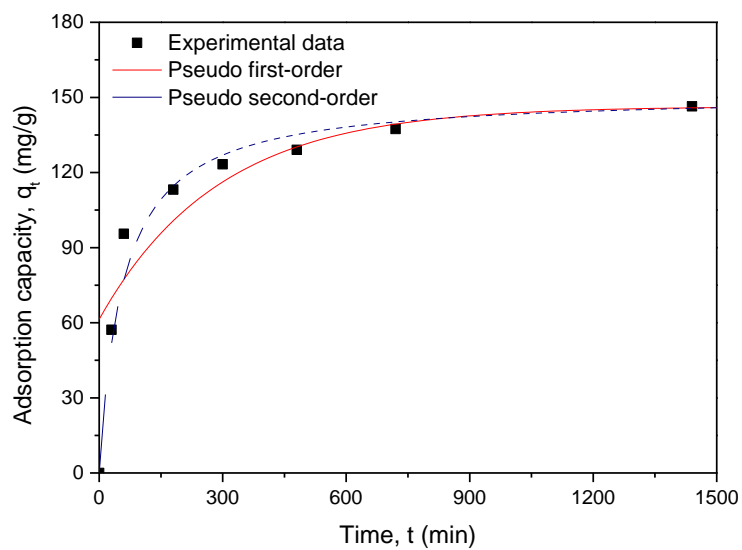
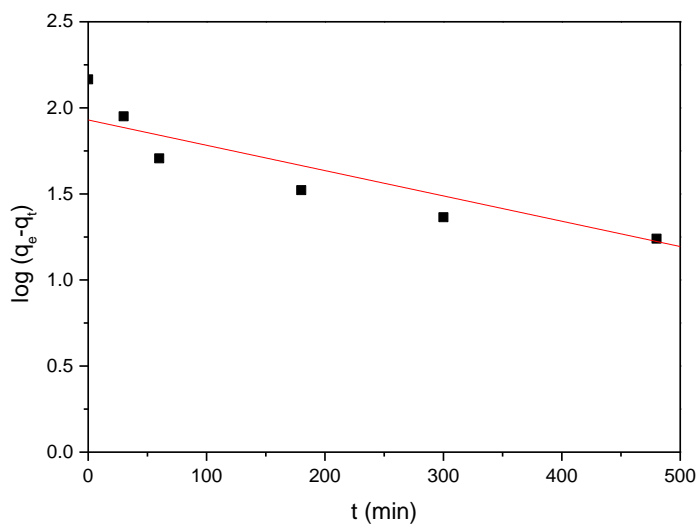


Figure 17. Kinetics curve of Cr(VI) adsorption onto L2A2 beads and adjustment of pseudo-first-order model (red line) and pseudo-second-order model (blue dotted line) to the experimental data (Cr(VI) concentration: 100 mg/L, pH 2, temperature: 25°C).

(a)



(b)

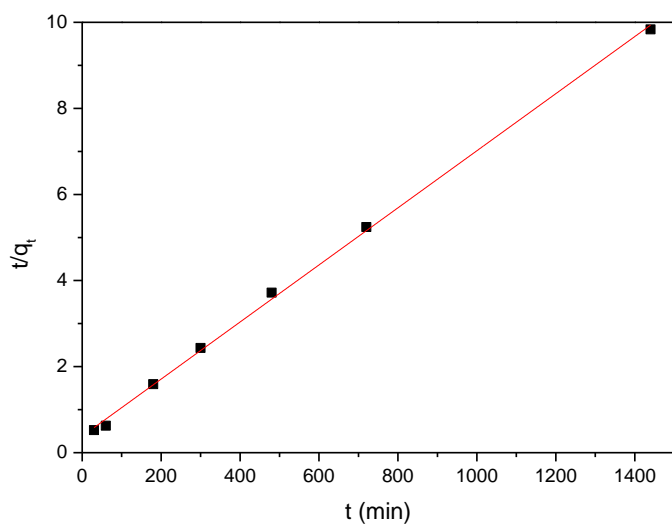


Figure 18. Adsorption kinetics; fitting results by pseudo-first-order model (a) and pseudo-second-order model (b) of Cr(VI) adsorption onto L2A2 beads.

Table 5. Kinetics parameters of Cr(VI) adsorption onto L2A2 beads

Kinetics model	Parameter	Cr(VI)
Pseudo-first-order	C_0	97.789
	k_1 (min^{-1})	3.455×10^{-2}
	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	85.035
	R^2	0.8838
Pseudo-second-order	C_0	97.789
	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	1.137×10^{-4}
	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	151.515
	R^2	0.9989

4.4.4. 흡착 표면 분석

이상의 결과, 리그닌/알긴산 비드 표면에서 6가 크롬 이온의 흡착은 두 가지 이상의 기작에 의해서 이루어지며 물리적 흡착보다는 화학적 흡착이 우세한 것으로 보인다. 따라서 본 연구에서는 EDS 분석과 XPS 분석을 이용하여 6가 크롬 이온 흡착 전과 후의 리그닌/알긴산 비드의 표면 특성을 관찰하여 보다 자세한 흡착 기작을 살펴보고자 하였다. Figure 19는 6가 크롬 이온에 대한 흡착 실험 전, 후의 리그닌/알긴산 비드의 중심부를 EDS 분석하여 검출한 원소들을 나타낸 것으로, 크롬 이온이 검출되는 것을 통해 비드의 내부까지 크롬 이온이 확산되어 흡착이 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

Figure 20은 흡착 실험 전, 후의 리그닌/알긴산 비드의 표면에 대한 XPS 측량 스펙트럼으로, 흡착 실험 후에 크롬 이온에 해당하는 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Figure 21은 고해상도로 측정한 XPS 스펙트럼 결과이며, Figure 21(e)는 Cr2p3에 해당하는 결합 피크와 이를 디컨벌루션 (deconvolution)한 그래프이다. 디컨벌루션한 결과, 578.13 eV와 576.83 eV에서 피크가 나타났으며, 이는 각각 6가 크롬 이온 산화물과 3가 크롬 이온 산화물에 해당하는 것으로 해석된다 [73]. Table 6은 XPS 분석을 통해 도출된 리그닌/알긴산 비드 표면에 주요하게 나타나는 스펙트럼 밴드와 이에 할당되는 결합 에너지(eV) 및 원자 퍼센트를 나타낸 것이다. 리그닌/알긴산 비드 표면에 흡착된 크롬 이온은 약 11 대 9의 비율로 6가 크롬 이온과 3가 크롬 이온으로 결합되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 흡착 실험 전과 후의 비드 표면에 나타나는 탄소와 산소 원자의 스펙트럼 밴드를 비교해보았을 때, C=O 결합, C-O-C 결합, O-C-O 결합에 해당하는 밴드의 원자 퍼센트가 변화하고 밴드의 이동이 생기는 것으로 보아, 산소 원자를 포함하는 작용기가 6가 크롬 이온의 제거에 주요하

게 관여하는 것으로 생각해볼 수 있었다 (Figure 21(a)–(d)). Park et al. [31]은 갈조류인 *Ecklonia*를 이용하여 6가 크롬 이온을 흡착하였고, 흡착 후의 XPS 표면 분석을 통해 산소 원자의 스펙트럼 밴드에서 낮은 결합 에너지 방향으로 이동하는 것을 확인하였다. 이러한 밴드의 이동은 카르복실기 또는 페놀성 그룹과 같은 산소를 포함하는 작용기가 리간드로 작용하여 크롬 이온과 결합하기 때문이라고 설명하였다.

위의 결과들을 종합해 보았을 때, 6가 크롬 이온 제거에 관여하는 작용기의 정확한 기작에 대해서는 설명할 수 없었지만, 6가 크롬 이온의 일부가 3가 크롬 이온으로 환원되면서 6가 크롬 이온과 3가 크롬 이온 모두 리그닌/알긴산 비드에 흡착이 일어나게 되며, 이 과정에서 비드 표면에 존재하는 히드록시기, 메톡시기, 카르보닐기, 알데히드기와 같은 산소 원자를 포함하는 작용기들이 관여하고 있는 것으로 생각할 수 있었다. 또한 이러한 환원된 3가 크롬 이온의 흡착 및 스펙트럼 밴드의 이동은 화학적 흡착을 의미하며, 앞서 수행된 동역학 분석으로부터 나온 Pseudo-second-order 모델에 적합한 이유를 뒷받침한다.

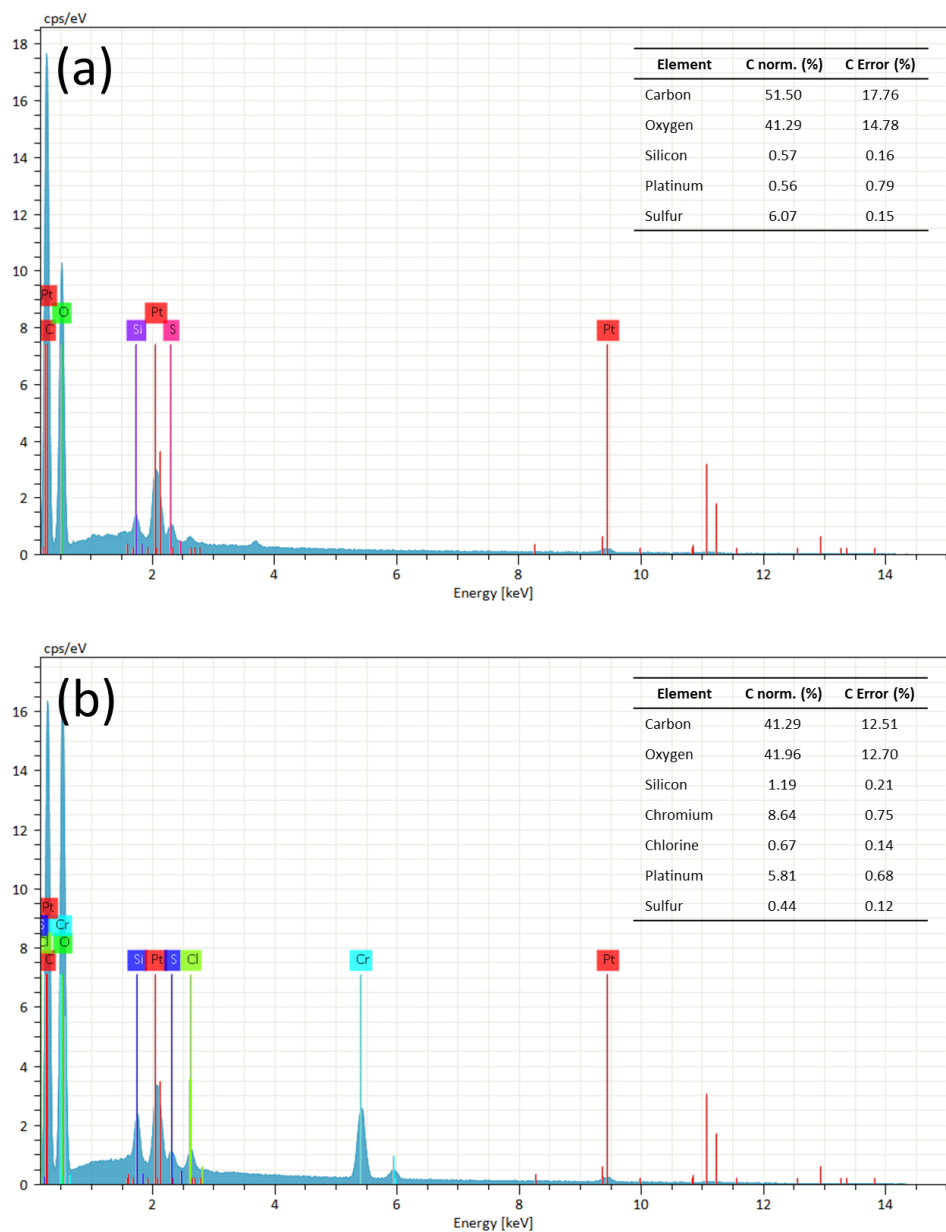


Figure 19. EDS spectra of L2A2 beads before (a) and after (b) Cr(VI) adsorption.

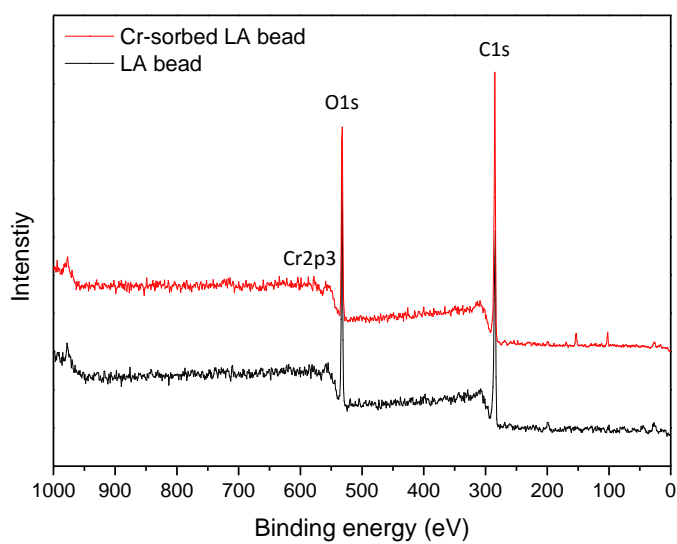


Figure 20. XPS survey spectra of L2A2 beads and Cr-sorbed L2A2 beads.

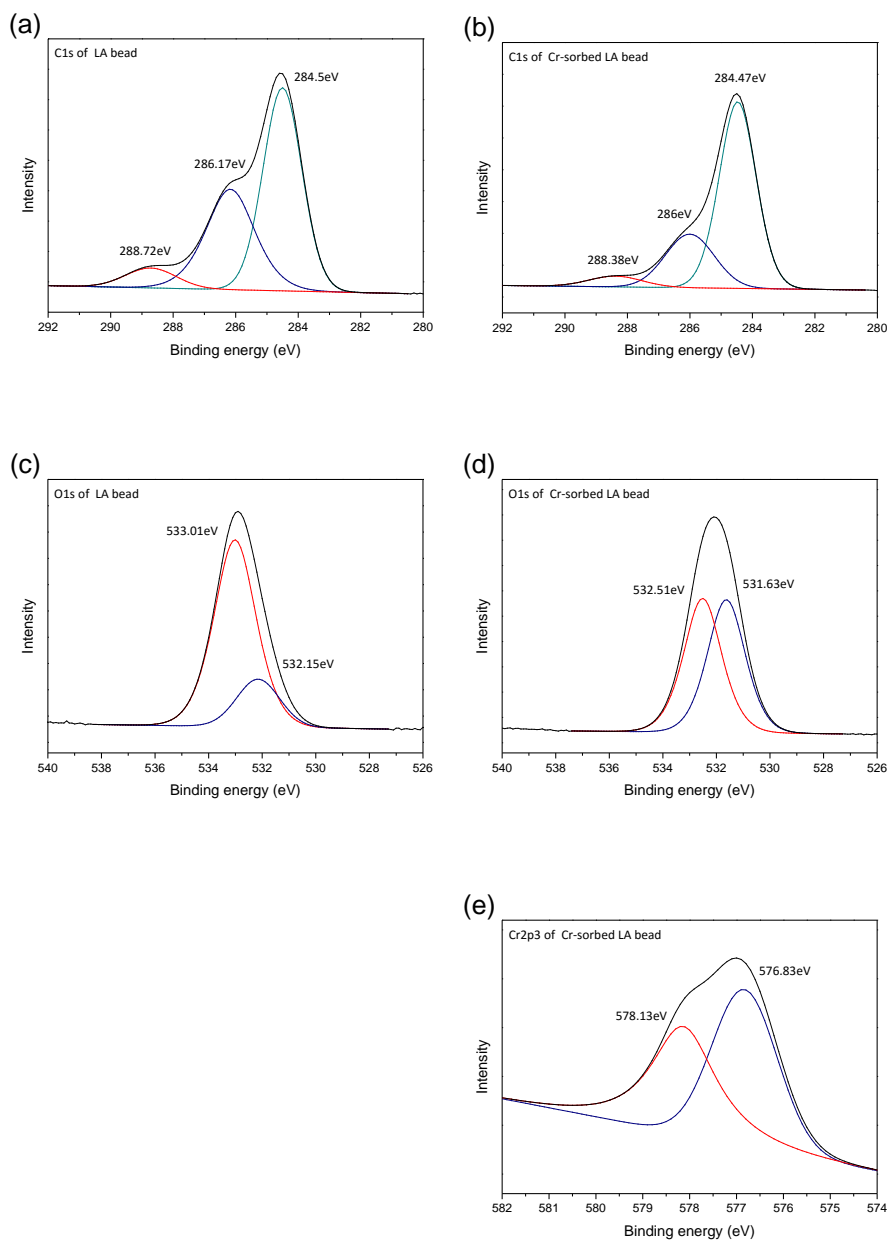


Figure 21. High resolution XPS spectra of L2A2 beads (a & c) and Cr-sorbed L2A2 beads (b, d & e).

Table 6. Assignments of main spectral bands based on binding energies (BE) and atomic percentage (AP) for L2A2 beads and Cr-sorbed L2A2 beads

Element	LA beads		Cr-sorbed LA beads		Assignments
	BE (eV)	AP (%)	BE (eV)	AP (%)	
C 1s	284.5	42.27	284.47	54.31	C-C
C 1s	286.17	27.21	286	20.48	C-O or C-O-C
C 1s	288.72	5.37	288.38	4.44	C=O or O-C-O
O 1s	533.01	20.11	532.51	10.17	C-O or O-H or bound water
O 1s	532.15	5.05	531.63	10.39	C=O or C-O-C
Cr 2p3			578.13	0.11	Cr(VI) oxide
Cr 2p3			576.83	0.09	Cr(III) oxide

4.4.5. 탈착 및 재흡착

리그닌/알긴산 비드의 재사용의 가능성을 살펴보기 위하여 탈착 및 재흡착에 대한 실험을 진행하였다. Figure 22는 탈착제를 이용하여 탈착 처리한 리그닌/알긴산 비드를 6가 크롬 이온 용액에 대해 재흡착한 후 측정된 재생 효율을 나타낸 그래프이다. 1M 염산 수용액, 1M 염화칼슘 수용액, 0.1M EDTA, 증류수를 탈착제로 사용한 경우, 순서대로 53.6%, 48.5%, 47.7%, 46.5%의 재생 효율을 보인 반면, 1M 티오요소 수용액을 탈착제로 사용하였을 경우, 95.6%의 높은 재생 효율을 나타내었다. 티오요소는 6가 크롬 이온을 3가 크롬 이온으로 환원시키는 것으로 알려져 있다 [74]. 따라서 티오요소를 탈착제로 사용하였을 때, 리그닌/알긴산 비드 표면에 흡착된 6가 크롬 이온이 티오요소에 의해 3가 크롬 이온으로 환원이 되고, 환원된 3가 크롬 이온이 비드 표면으로부터 탈착되는 것으로 생각된다. 본 연구에서는 가장 높은 재생 효율을 보인 1M 티오요소 수용액을 탈착제로 하여 리그닌/알긴산 비드의 재흡착 실험을 진행하고, 재생 효율을 측정하여 재사용의 가능성을 살펴보았다. Figure 23은 재흡착 횟수에 대한 재생 효율을 나타낸 것으로 4회 흡착에서 89.6%의 재생 효율을 보여 10.4%의 재생 효율이 감소하는 결과를 보였다. 5회 이상의 흡착에서는 재생 효율이 급격히 떨어지는 거동을 나타내어 6회 흡착에서 초기 흡착 효율 대비 66.9%의 재생 효율을 보여주었다.

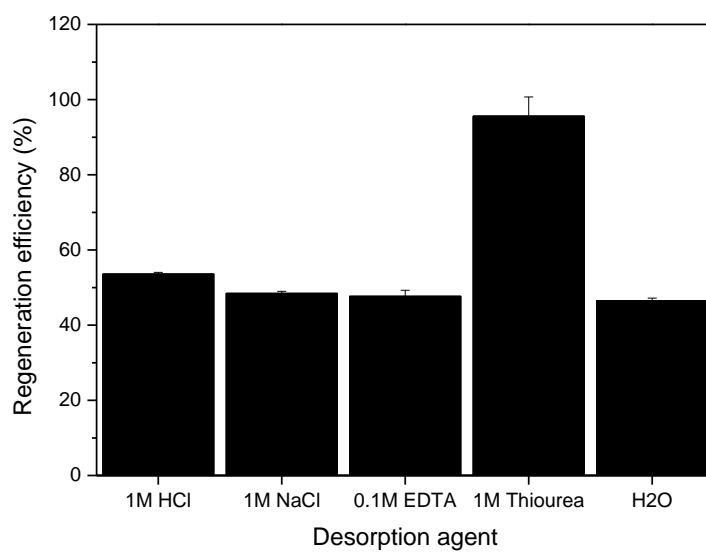


Figure 22. Effect of desorption agent on desorption efficiency for L2A2 beads (desorption time: 12 h, re-adsorption time: 24 h) (n=3, error bar: mean \pm SD).

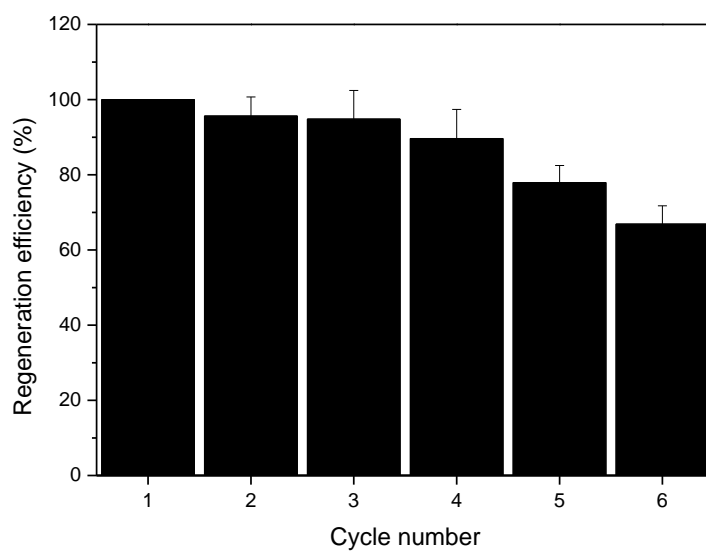


Figure 23. Recycling of L2A2 beads for Cr(VI) adsorption (n=3, error bar: mean \pm SD).

4.4.6. 선택적 흡착 특성

본 연구에서는 6가 크롬 이온에 대한 흡착 거동 분석과 함께 6가 크롬 이온이 다른 금속 이온들 (구리 이온, 아연 이온, 니켈 이온)과 함께 존재하는 혼합 용액 내에서의 리그닌/알긴산 비드의 6가 크롬 이온의 선택적 흡착 가능성을 살펴보고자 하였다. Figure 24은 각 금속 이온에 대한 리그닌/알긴산 비드의 흡착 성능을 나타낸 그래프이다. 6가 크롬 이온의 경우, 155.7 mg/g의 흡착 성능을 보여준 반면, 다른 금속 이온에 대한 흡착 성능은 모두 1.6 mg/g 이하의 흡착 성능을 보여주어 6가 크롬 이온에 대한 선택적 흡착의 가능성을 확인할 수 있었다. 다만, 리그닌을 이용하여 구리 이온, 아연 이온, 니켈 이온을 제거한 연구들이 많이 존재하고 있으며, 이러한 연구들에서 세 금속 이온에 대하여 모두 pH 5 이상의 조건에서 최대 흡착 성능이 나타나고 pH 2 이하의 산성 조건에서는 흡착 성능이 급격히 낮아지는 것을 확인할 수 있었다 [75, 76]. 이러한 6가 크롬 이온에 대한 리그닌/알긴산 비드의 선택적 흡착성은 리그닌이 가지고 있는 작용기에 기인한 것이 아닌 pH 조성에 의한 효과로 보여진다.

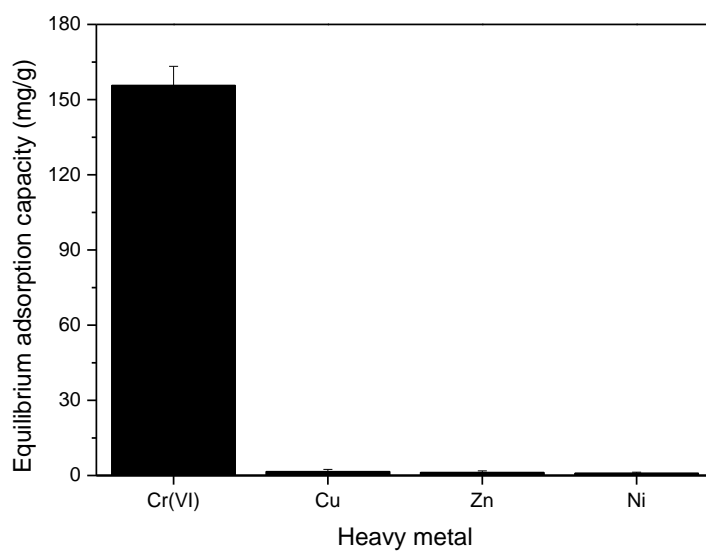


Figure 24. Adsorption capacity of Cr(VI), Cu, Zn and Ni ions onto L2A2 beads (metal ion concentration: 100 mg/L, pH 2, temperature: 25°C, time: 24 h) (n=3, error bar: mean \pm SD).

제 5장 결 론

본 연구에서는 염화칼슘 수용액을 이용한 알지네이트 비드 제조 방법을 사용하지 않고, 산 침전법을 이용하여 리그닌과 알지네이트가 복합된 리그닌/알긴산 비드를 제조하였다. 이러한 방법을 통해 리그닌의 담지 효율 및 흡착 성능을 최대화하면서 6가 크롬 이온 제거와 함께 회수 및 재사용이 가능한 흡착제를 제조하고자 하였다. 제조된 리그닌/알긴산 비드의 6가 크롬 이온 흡착에 있어서 다양한 조건들의 영향을 살펴보았으며, 흡착 기작을 규명하고자 하였다. 마지막으로 리그닌/알긴산 비드의 탈착 및 재흡착 실험을 통해 재사용의 가능성을 살펴보았다. 본 연구를 통해 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 리그닌/알지네이트 용액의 유변학적 특성 분석 결과, 리그닌의 함량이 증가할수록 용액의 전단 점성이 증가하였다. 리그닌은 비사슬형으로 저분자량을 가지기 때문에 알지네이트와의 얽힘에 의한 것이 아닌 두 분자 사이의 상호 작용에 의한 것으로 생각되었다. 이러한 결과는 SEM 측정을 통해 리그닌 함량이 증가할수록 제조된 비드의 공극 구조가 작아지는 것과 역학적 물성 및 담지 효율이 증가하는 것을 상관 지어 생각해볼 수 있었다. 또한 6가 크롬 이온에 대한 흡착 성능에도 영향을 미치는 것으로 생각해 볼 수 있었으며, 위와 같은 특성들을 비교 분석함으로써 리그닌과 알긴산나트륨의 함량을 각각 2%(w/v)으로 제조하는 방법을 최적 조건으로 설정할 수 있었다. 제조된 비드는 88.4%의 리그닌 담지 효율을 가졌으며, 6가 크롬 이온에 대하여 136.9 mg/g의 높은 흡착 성능을 보였다.

2. 6가 크롬 이온의 흡착에 대한 pH의 영향을 살펴본 실험에서 pH 1과 2에서 각각 279.6 mg/g과 142.8 mg/g의 높은 흡착 성능을 보였지만 pH가

증가할수록 급격히 흡착 성능이 감소하였다. 이러한 경향은 pH 3~4 이상에서 비드의 표면 전하가 음전하를 가지게 되며, 6가 크롬 이온과의 정전기적 반발이 생기는 것으로 설명할 수 있었다.

3. 흡착 등온선 분석 실험 결과, Freundlich isotherm 모델에 더 적합한 것을 알 수 있었으며, 이를 통해 두 가지 이상의 이질적인 기작에 의하여 6가 크롬 이온이 제거되는 것으로 볼 수 있었다.

4. 흡착 동역학 분석 실험 결과, pseudo-second-order 모델에 적합함을 알 수 있었으며, 이를 통해 정전기적 인력과 같은 물리적인 힘에 의한 흡착보다는 화학적 반응을 통한 흡착이 우세하게 작용하는 것으로 판단되었다.

5. 리그닌/알긴산 비드의 표면 분석 결과, 6가 크롬 이온의 흡착과 함께 3가 크롬 이온으로 환원이 되고 환원된 3가 크롬 이온도 흡착이 이루어짐을 확인하였다. XPS 표면 분석을 통해 히드록시기, 메톡시기, 카르보닐기, 알데히드기와 같은 산소 원자를 포함한 작용기들이 6가 크롬 이온의 제거에 관여하는 것으로 생각해볼 수 있었다.

6. 1M 티오요소 수용액을 이용함으로써 6가 크롬 이온에 대한 재흡착이 가능하였다. 4번째 재사용 실험에서는 초기 흡착 효율 대비 89.6%의 재생 효율을 유지하였다. 다른 금속들이 같이 존재하는 용액에 대해서도 선택적인 6가 크롬 이온 제거가 가능함을 확인할 수 있었다.

위의 제시된 결과와 함께 여러 가지 분석을 통하여 리그닌/알긴산 비드가 6가 크롬 이온의 제거를 위한 흡착제로서의 활용 가능성을 제시할 수 있었다. 표면 분석을 통해 산소 원자가 포함된 작용기가 흡착에 관여함을 추측해볼 수 있었지만, 6가 크롬 이온에 대한 리그닌/알긴산 비드의 정확

한 흡착 기작을 규명하는 것은 어려웠다. 하지만 선행된 연구에서 제조된 리그닌 기반 흡착제와 비교하였을 때, 보다 우수한 흡착 성능을 보여주었으며, 회수 및 재사용이 가능함을 확인함으로써 흡착제 제조에 대한 연구로서의 가치를 입증할 수 있었다.

참고문헌

- [1] T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W. Lo, and S. Babel, Physico-chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals, *Chemical Engineering Journal*, **118**, 83–89 (2006).
- [2] D. Zhao, X. Gao, C. Wu, R. Xie, S. feng, and C. Chen, Facile Preparation of Amino Functionalized Graphene Oxide Decorated with Fe₃O₄ Nanoparticles for the Adsorption of Cr(VI), *Applied Surface Science*, **384**, 1–9 (2016).
- [3] B. Saha, and C. Orvig, Biosorbents for Hexavalent Chromium Elimination from Industrial and Municipal Effluents, *Coordination Chemistry Reviews*, **254**, 2959–2972 (2010).
- [4] G. Moussavi, and B. Barikbin, Biosorption of Chromium(VI) from Industrial Wastewater onto Pistachio Hull Waste Biomass, *Chemical Engineering Journal*, **162**, 893–900 (2010).
- [5] W. S. W. Ngah, and M. A. K. M. Hanafiah, Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater by Chemically Modified Plant Wastes as Adsorbents: A Review, *Bioresource Technology*, **99**, 3935–3948 (2008).
- [6] S. S. Ahluwalia, and D. Goyal, Microbial and Plant Derived Biomass for Removal Heavy Metals from Wastewater, *Bioresource Technology*, **98**, 2243–2257 (2007).

- [7] B. M. Upton, and A. M. Kasko, Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective, *Chemical Reviews*, **116**, 2275–2306 (2016).
- [8] X. Guo, S. Zhang, and X. Shan, Adsorption of Metal Ions on Lignin, *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 134–142 (2008).
- [9] M. Wysokowski, L. Klapiszewski, D. Moszynski, P. Bartczak, T. Szatkowski, I. Majchrzak, K. S. Stefanska, V. V. Bazhenov, and T. Jesionowski, Modification of Chitin with Kraft Lignin and Development of New Biosorbents for Removal of Cadmium(II) and Nickel(II) Ions, *Marine Drugs*, **12**, 2245–2268 (2014).
- [10] Z. Song, W. Li, W. Liu, Y. Yang, N. Wang, H. Wang, and H. Gao, Novel Magnetic Lignin Composite Sorbent for Chromium(VI) Adsorption, *RSC Advances*, **5**, 13028–13035, (2015).
- [11] D. Bulgariu, G. Nacu, T. Malutan, and L. Bulgariu, Kinetic Study of Lead(II) Removal from Aqueous Solution onto Lignin-based Materials, *Cellulose Chemistry and Technology*, **50**, 339–347 (2016).
- [12] H. W. Kwak, M. Shin, H. Yun, and K. H. Lee, Preparation of Silk Sericin/Lignin Blend Beads for the Removal of Hexavalent Chromium Ions, *International Journal of Molecular Sciences*, **17**, 1466 (2016).
- [13] F. B. Liang, Y. L. Song, C. P. Huang, J. Zhang, and B. H. Chen, Adsorption of Hexavalent Chromium on a Lignin-based Resin: Equilibrium, Thermodynamics, and Kinetics, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**, 1301–1308 (2013).

- [14] V. Nair, A. Panigrahy, R. Vinu, Development of Novel Chitosan–Lignin Composites for Adsorption of Dyes and Metal Ions from Wastewater, *Chemical Engineering Journal*, **254**, 491–502 (2014).
- [15] L. Agüero, D. Zaldivar–Silva, L. Pena, and M. L. Dias, Alginate Microparticles as Oral Colon Drug Delivery Device: A Review, *Carbohydrate Polymer*, **168**, 32–43 (2017).
- [16] H. P. S. A. Khalil, C. K. Saurabh, Y. Y. Tye, T. K. Lai, A. M. Easa, E. Rosamah, M. R. N. Fazita, M. I. Syakir, A. S. Adnan, H. M. Fizree, N. A. S. Aprilia, and A. Banerjee, Seaweed Based Sustainable Films and Composites for Food and Pharmaceutical Applications: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **77**, 335–362 (2017).
- [17] I. Cacciotti, C. Ceci, A. Bianco, and G. Pistritto, Neuro–differentiated Ntera2 Cancer Stem Cells Encapsulated in Alginate Beads: First Evidence of Biological Functionality, *Materials Science & Engineering C*, **81**, 32–38 (2017).
- [18] F. Ungaro, O. Catanzano, I. d’Angelo, L. D. Gomez, A. Concheiro, A. Miro, C. A. Lorenzo, and F. Quaglia, Microparticle–embedded Fibroin/Alginate Beads for Prolonged Local Release of Simvastatin Hydroxyacid to Mesenchymal Stem Cells, *Carbohydrate Polymers*, **175**, 645–653 (2017).
- [19] H. C. Vu, A. D. Dwivedi, T. T. Le, S. H. Seo, E. J. Kim, and Y. S. Chang, Magnetite Graphene Oxide Encapsulated in Alginate Beads for Enhanced Adsorption of Cr(VI) and As(V) from Aqueous Solutions:

Role of Crosslinking Metal Cations in pH Control, *Chemical Engineering Journal*, **307**, 220–229 (2017).

[20] Y. Yan, Q. Am, Z. Xiao, W. Zheng, and S. Zhai, Flexible Core–Shell/Bead–like Alginate@PEI with Exceptional Adsorption Capacity, Recycling Performance toward Batch and Column Sorption of Cr(VI), *Chemical Engineering Journal*, **313**, 475–486 (2017).

[21] S. Kumari, S. Mahapatra, and S. Das, Ca–Alginate as a Support Matrix for Pb(II) Biosorption with Immobilized Biofilm Associated Extracellular Polymeric Substances of *Pseudomonas aeruginosa* N6P6, *Chemical Engineering Journal*, **328**, 556–566 (2017).

[22] L. Deng, Z. Shi, L. Wang, and S. Zhou, Fabrication of a Novel $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Zn–Al}$ Layered Double Hydroxide Intercalated with EDTA Composite and Its Adsorption for Cr(VI) from Aqueous Solution, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **104**, 79–90 (2017).

[23] P. Miretzky, and A. F. Cirelli, Cr(VI) and Cr(III) Removal from Aqueous Solution by Raw and Modified Lignocellulosic Materials: A Review, *Journal of Hazardous Materials*, **180**, 1–19 (2010).

[24] A. Tytlak, P. Oleszczuk, and R. Dobrowolski, Sorption and Desorption of Cr(VI) Ions from Water by Biochars in Different Environmental Conditions, *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 5985–5994 (2015).

[25] J. Shang, M. Zong, Y. Yu, X. Kong, Q. Du, and Q. Liao, Removal of Chromium (VI) from Water Using Nanoscale Zerovalent Iron Particles

Supported on Herb-residue Biochar, *Journal of Environmental Management*, **197**, 331–337 (2017).

[26] F. Fu, and Q. Wang, Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review, *Journal of Environmental Management*, **92**, 407–418 (2011).

[27] D. S. Malik, C. K. Jain, and A. K. Yadav, Removal of Heavy Metals from Emerging Cellulosic Low-cost Adsorbents: A Review, *Applied Water Science*, **7**, 2113–2136 (2017).

[28] M. Owlad, M. K. Aroua, W. A. W. Daud, and S. Baroutian, Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review, *Water, Air, and Soil Pollution*, **200**, 59–77 (2009).

[29] N. Fiol, J. Poch, and I. Villaescusa, Grape Stalks Wastes Encapsulated in Calcium Alginate Beads for Cr(VI) Removal from Aqueous Solutions, *Separation Science and Technology*, **40**, 1013–1028 (2005).

[30] R. S. Vieira, M. L. M. Oliveira, E. Guibal, E. R. Castellon, and M. M. Beppu, Copper, Mercury and Chromium Adsorption on Natural and Crosslinked Chitosan Films: An XPS Investigation of Mechanism, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **374**, 108–114 (2011).

[31] D. Park, Y. S. Yun, and J. M. Park, XAS and XPS Studies on Chromium-binding Groups of Biomaterial during Cr(VI) Biosorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, **317**, 54–61 (2008).

- [32] A. B. Albadarin, A. H. Al-Muhtaseb, N. A. Al-laqtah, G. M. Walker, S. J. Allen, and M. N. M. Ahmad, Biosorption of Toxic Chromium from Aqueous Phase by Lignin: Mechanism, Effect of Other Metal Ions and Salts, *Chemical Engineering Journal*, **169**, 20–30 (2011).
- [33] R. H. Crist, J. R. Martin, and D. R. Crist, Heavy Metal Uptake by Lignin: Comparison of Biotic Ligand Models with an Ion-Exchange Process, *Environmental Science & Technology*, **36**, 1485–1490 (2002).
- [34] A. B. Albadarin, A. H. Al-Muhtaseb, G. M. Walker, S. J. Allen, and M. N. M. Ahmad, Retention of Toxic Chromium from Aqueous Phase by H_3PO_4 -Activated Lignin: Effect of Salts and Desorption Studies, *Desalination*, **274**, 64–73 (2011).
- [35] F. B. Liang, Y. L. Song, C. P. Huang, Y. X. Li, and B. H. Chen, Synthesis of Novel Lignin-Based Ion-Exchange Resin and Its Utilization in Heavy Metals Removal, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 1267–1274 (2013).
- [36] V. K. Thakur, and M. K. Thakur, Recent Advances in Green Hydrogels from Lignin: A Review, *International Journal of Biological Macromolecules*, **72**, 834–847 (2015).
- [37] T. Todorciuc, L. Bulgariu, and V. I. Popa, Adsorption of Cu(II) from Aqueous Solution on Wheat Straw Lignin: Equilibrium and Kinetic Studies, *Cellulose Chemistry and Technology*, **49**, 439–447 (2015).
- [38] D. Kum, and B. Pukanszky, Polymer/Lignin Blends: Interactions,

Properties, *Applications, European Polymer Journal*, **93**, 618–641 (2017).

[39] Y. Li, M. Wu, B. Wang, Y. Wu, M. Ma, and X. Zhang, Synthesis of Magnetic Lignin–Based Hollow Microspheres: A Highly Adsorptive and Reusable Adsorbent Derived from Renewable Resources, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **4**, 5523–5532 (2016).

[40] Suhas, P. J. M. Carrott, and M. M. L. R. Carrott, Lignin–from Natural Adsorbent to Activated Carbon: A Review, *Bioresource Technology*, **98**, 2301–2312 (2007).

[41] Y. Huang, R. Fu, Z. Huang, and X. Cheng, Synthesis of Lignin–base Bead Adsorbent and its Application in Removing Pb(II) from Aqueous Solution, *Advanced Materials Research*, **391–392**, 773–777 (2012)

[42] J. Lv, L. Luo, J. Zhang, P. Christie, and S. Zhang, Adsorption of Mercury on Lignin: Combined Surface Complexation Modeling and X–ray Absorption Spectroscopy Studies, *Environmental Pollution*, **162**, 255–261 (2012).

[43] Q. Yao, J. Xie, J. Liu, and H. Kang, Adsorption of Lead Ions Using a Modified Lignin Hydrogel, *Journal of Polymer Research*, **21**, 465–480 (2014).

[44] Y. Ge, L. Qin, and Z. Li, Lignin Microspheres: An Effective and Recyclable Natural Polymer–based Adsorbent for Lead Ion Removal, *Materials and Design*, **95**, 141–147 (2016).

- [45] B. Kosikova, and A. Gregorova, Sulfur–Free Lignin as Reinforcing Component of Styrene–Butadiene Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, **97**, 924–929 (2005).
- [46] Y. Ikeda, T. Phakkeeree, P. Junkong, H. Yokohama, P. Phinyocheep, R. Kitano, and A. Kato, Reinforcing Biofiller "Lignin" for High Performance Green Natural Rubber Nanocomposites, *RSC Advances*, **7**, 5222–5231 (2017).
- [47] K. Gabov, T. Oja, T. Deguchi, A. Fallarero, and P. Fardim, Preparation, Characterization and Antimicrobial Application of Hybrid Cellulose–Lignin Beads, *Cellulose*, **24**, 641–658 (2017).
- [48] S. M. Roopan, An Overview of Natural Renewable Bio–polymer Lignin towards Nano and Biotechnological Applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, **103**, 508–514 (2017).
- [49] A. Demirbas, Adsorption of Cr (III) and Cr (VI) Ions from Aqueous Solutions on to Modified Lignin, *Energy Sources*, **27**, 1449–1455 (2005)
- [50] N. Tazrouti, and M. Amrani, Chromium (VI) Adsorption onto Activated Kraft Lignin Produced from Alfa Grass (*Stipa Tenacissima*), *Bioresources*, **4**, 740–755 (2009).
- [51] S. H. Chung, N. Bansal, and B. Bhandar, Alginate Gel Particles–A Review of Production Techniques and Physical Properties, *Critical Review in Food Science and Nutrition*, **57**, 1133–1152 (2017).
- [52] K. Y. Lee, and D. J. Mooney, Alginate: Properties and Biomedical

Applications, *Progress in Polymer Science*, **37**, 106–126 (2012).

[53] Z. Zhang, R. Zhang, L. Zou, and D. J. McClements, Protein Encapsulation in Alginate Hydrogel Beads: Effect of pH on Microgel Stability, Protein Retention and Protein Release, *Food Hydrocolloids*, **58**, 308–315 (2016).

[54] T. Yotsuyanagi, I. Yoshioka, N. Segi, and K. Ikeda, Acid-Induced and Calcium-Induced Gelation of Alginic Acid: Bead Formation and pH-Dependent Swelling, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **39**, 1072–1074 (1991).

[55] K. I. Draget, G. S. Braek, B. E. Christensen, O. Gaserod, and O. Smidsrod, Swelling and Partial Solubilization of Alginic Acid Gel Beads in Acidic Buffer, *Carbohydrate Polymer*, **29**, 209–215 (1996).

[56] K. I. Draget, G. S. Braek, B. T. Stokke, Similarities and Differences between Alginic Acid Gels and Ionically Crosslinked Alginate Gels, *Food Hydrocolloids*, **20**, 170–175 (2006).

[57] A. Haug, B. Larsen, and O. Smidsrod, Uronic Acid Sequence in Alginate from Different Sources, *Carbohydrate Research*, **32**, 217–225 (1974).

[58] E. D. T. Atkins, W. Mackie, K. D. Parker, and E. E. Smolko, Crystalline Structures of Poly-D-mannuronic and Poly-L-guluronic Acids, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, **9**, 311–316 (1971).

[59] H. Andriamanatoanina, and M. Rinaudo, Relationship between the

Molecular Structure of Alginates and Their Gelation in Acidic Conditions, *Polymer International*, **59**, 1531–1541 (2010).

[60] K. I. Draget, G. S. Braek, and O. Smidsrod, Alginic Acid Gels: The Effect of Alginate Chemical Composition and Molecular Weight, *Carbohydrate Polymer*, **25**, 31–38 (1994).

[61] Y. C. Wong, V. Moganaragi, and N. A. Atiqah, Physico–Chemical Investigations of Semiconductor Industrial Wastewater, *Oriental Journal of Chemistry*, **29**, 1421–1428 (2013).

[62] A. Husain, I. Javed, and N. A. Khan, Characterization and Treatment of Electroplating Industry Wastewater Using Fenton's Reagent, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **6**, 622–627 (2014).

[63] D. Park, Y. S. Yun, J. H. Jo, and J. M. Park, Biosorption Process for Treatment of Electroplating Wastewater Containing Cr(VI): Laboratory–Scale Feasibility Test, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 5059–5065 (2006).

[64] H. Chen, Biotechnology of Lignocellulose Theory and Practice, *Chemical Industry Press, Beijing and Springer Science Business Media Dordrecht*, Chapter 2, 47–50 (2014).

[65] S. Pradyawong, G. Qi, N. Li, X. S. Sun, and D. Wang, Adhesion Properties of Soy Protein Adhesives Enhanced by Biomass Lignin, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **75**, 66–73 (2017).

[66] N. Maximova, Adsorption of Lignin and Lignin/Cationic Polymer

Complexes on Cellulose Fibers and their effect on Sheet Properties, *Helsinki University of Technology Laboratory of Forest Products Chemistry Reports*, **22**, 1–102 (2004).

[67] V. Nyman, and G. Rose, The Colloidal Behavior of Kraft Lignin and Lignosulfonates, *Colloids and Surfaces*, **21**, 125–147 (1986).

[68] M. R. Barzegari, A. Alemdar, Y. Zhang, and D. Rodrigue, Mechanical and Rheological Behavior of Highly Filled Polystyrene With Lignin, *Polymer Composite*, **33**, 353–361 (2012).

[69] C. Lu, C. Blackwell, Q. Ren, and E. Ford, Effect of the Coagulation Bath on the Structure and Mechanical Properties of Gel–Spun Lignin/Poly(vinyl alcohol) Fibers, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 2949–2959 (2017).

[70] C. Ni, S. Liu, L. Cui, Z. Han, L. Wang, R. Chen, and H. Liu, Adsorption Performance of Cr(VI) onto Al–Free and Al–Substituted Ferrihydrites, *RSC Advances*, **6**, 66412–66419 (2016).

[71] A. O. Dada, A. P. Olalekan, A. M. Olatunya, and O. Dada, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk” , *Journal of Applied. Chemistry*, **3**, 38–45 (2012).

[72] Y. S. Ho, Review of Second–Order Models for Adsorption Systems, *Journal of Hazardous Materials B*, **136**, 681–689 (2006).

[73] N. Fiol, C. Escudero, and I. Villaescusa, Chromium Sorption and Cr(VI) Reduction to Cr(III) by Grape Stalks and Yohimbe Bark,

Bioresource Technology, **99**, 5030–5036 (2008).

[74] T. A. Maxcy, G. P. Willhite, D. W. Green, and K. B. James, A Kinetic Study of the Reduction of Chromium(VI) to Chromium(III) by Thiourea, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **19**, 253–263 (1998).

[75] Y. Ge, D. Xiao, Z. Li, and X. Cui, Dithiocarbamate Functionalized Lignin for Efficient Removal of Metallic Ions and the Usage of the Metal-Loaded Bio-Sorbents as Potential Free Radical Scavengers, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 2136–2145 (2014).

[76] Y. Ge, Z. Li, Y. Kong, Q. Song, and K. Wang, Heavy Metal Ions Retention by Bi-Functionalized Lignin: Synthesis, Applications, and Adsorption Mechanisms, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 4429–4436 (2014).

Abstract

Preparation and Characterization of Lignin/Alginic Acid Bead for Hexavalent Chromium Ions Removal

Heechang Woo

Biomaterials Engineering

The Graduate School

Seoul National University

In this study, lignin/alginic acid beads were prepared by acid precipitation of sodium alginate for hexavalent chromium (Cr(VI)) ion removal. To set the optimum manufacturing conditions, lignin/alginic acid beads were prepared by adding lignin of different concentrations (0–5% (w/v)) of lignin in 2% (w/v) sodium alginate solution. Lignin loading efficiency, mechanical properties of beads, and adsorption capacity for Cr(VI) were analyzed and compared. As a result, it was found that the optimal concentrations of lignin and alginate for manufacturing lignin/alginic acid beads were 2% (w/v). For the optimized lignin/alginic beads, the lignin loading efficiency and the Cr(VI) adsorption capacity were 88.4% and 136.9 mg/g, respectively.

The adsorption isotherm and kinetics analyzes showed that the adsorption behavior of lignin/alginate acid beads to hexavalent chromium ions follows the Freundlich isotherm model and pseudo-second-order model. From these results, it is hypothesized that Cr(VI) adsorption on the lignin/alginate acid beads occurred via heterogeneous mechanisms and chemical adsorption dominates over physical adsorption. The surface analysis of lignin/alginate acid beads were performed using EDS and XPS before and after Cr(VI) adsorption. From the results, it could be confirmed that some of the Cr(VI) ions were reduced to Cr(III) ions, and the functional groups containing oxygen such as hydroxyl group, methoxy group, carbonyl group, and aldehyde group might be involved in Cr(VI) ions removal. Desorption and re-adsorption tests were carried out using 1M thiourea solution to confirm the reusability of the adsorbent. The lignin/alginate acid beads showed 89.6% regeneration efficiency compared with the initial adsorption efficiency even after 4 times re-adsorption. It was also found that selective Cr(VI) adsorption was possible from a mixed metal ion solution containing copper ions, zinc ions, and nickel ions together with Cr(VI) ions.

K e y w o r d s : heavy metal adsorption, hexavalent chromium ions,

lignin, alginate, lignin/alginate acid bead

Student Number : 2016-21476